

ИЗВЕСТИЯ

Волгоградского
государственного
технического
университета

ISSN 1990-5297



Серия

Химия и технология элементоорганических
мономеров и полимерных материалов

16+

№ 5 (240)
2020

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

Редакционная коллегия:

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

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., проф.

Брель А. К., д.х.н., проф.

(ВолгГМУ, г. Волгоград)

Ваниев М. А., д.т.н., доц.

Бутов Г. М., д.х.н., проф.

Дербишер В. В., д.х.н., проф.

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., проф.

Злотин С. Г., д.х.н., проф.

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

Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.

Каблов В. Ф., д.т.н., проф.

Кейбал Н. А., д.т.н., профессор

Навроцкий А. В., д.х.н., проф.

(зам. председателя);

Навроцкий В. А., д.х.н., проф.

Навроцкий М. Б., д.х.н., доц.

Новопольцева О. М., д.т.н.,

профессор

Орлинсон Б. С., д.х.н., проф.

Попов Ю. В., д.х.н., проф.

Рахимов А. И., д.х.н., проф.

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН

(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Стоянов О. В., д.т.н.,

профессор (КНИТУ, г. Казань)

Тужиков О. И., д.х.н., проф.

Чапуркин В. В., д.х.н., проф.

Шишкин В. Е., д.х.н., проф.

Шишкин Е. В., д.х.н., доц.

Заур Е. А., к.т.н., доц.

(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала

ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.

Индекс журнала по каталогу
Агентства «Роспечать»

для Российской Федерации –
80811(ОК+ЭК).

Тел. издательства ВолгГТУ:

(8442) 24-84-06

Факс (8442) 24-84-06

otr@vstu.ru

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

№ 5 (240)
Май
2020

УЧРЕДИТЕЛЬ:

ФГБОУ высшего образования

«Волгоградский государственный технический университет»

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.

Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00

E-mail: president@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Head Editor

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

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscrip-
tion.

Index of the journal in the catalogue of
the Agency "Rospechat" for the Rus-
sian Federation – 80811(OK+ЭК).

Tel. Of VSTU editorial office:

(+7 8442) 24-84-06
Fax: (+7 8442) 24-84-06
otr@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 5 (240)
May
2020

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

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

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

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

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

© Volgograd State Technical University,
"Izvestia VSTU", 2020

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алейникова Т. П. 102
Алексанян А. А. 25
Андреев Д. С. 38
Андриасян Ю. О. 54, 59
Апевалина Е. П. 49
Арцис М. И. 38
Бабкин В. А. 38
Баев И. М. 113
Барбарук Р. И. 102
Белина К. А. 80
Белоусова В. С. 38
Борисов С. В. 113
Брюзгин Е. В. 87
Брюзгина Е. Б. 80, 87
Бунеева Л. К. 99
Бурмистров В. В. 25
Бутов Г. М. 25
Ваниев М. А. 113
Вдовина А. О. 49
Воропаев Д. С. 59
Гендлер Т. А. 7
Голованчиков А. Б. 102
Гресь И. М. 113
Грицун И. М. 64
Гусев С. В. 59
Денисюк А. Р. 38
Дербишер В. Е. 87
Дербишер Е. В. 87
Ершов А. Б. 18
Заиков Г. Е. 38
Зауэр Е. А. 18
Зимовец П. А. 109
Игнатов А. В. 38
Каблов В. Ф. 93, 99, 109
Кейбал Н. А. 99
Киселева М. Н. 38
Киселева С. В. 80
Ковалев В. А. 70, 75
Козловцев В. А. 102
Козловцев Е. В. 102
Коляганова О. В. 80
Куцов А. Н. 64, 70
Куцов Д. А. 64, 70, 75
Либеровская А. Н. 38
Макевнина О. А. 80
Мартынова Е. А. 49
Меняк Д. А. 54
Михайлов И. А. 54, 59
Мохов В. М. 7, 11
Навроцкий А. В. 87
Небыков Д. Н. 7, 11
Немцева Н. В. 11
Орлова С. А. 31, 34
Поветкин М. С. 102
Поликарпова А. Г. 80
Попов А. А. 54, 59
Попов Ю. В. 7, 11
Прокопенко Н. Д. 70
Пучков А. Ф. 49, 64, 70, 75
Райко Е. С. 75
Рассказова Е. В. 25
Рахимов А. И. 38
Склярова Т. В. 54, 113
Спиридонова М. П. 49, 64, 70, 75
Сухарева К. В. 59
Титова Е. С. 38
Тужиков О. И. 31, 34, 80
Тужиков О. О. 31, 34
Фомичев В. Т. 38
Хлобжева И. Н. 93, 109
Хохлова Т. В. 31, 34
Чапуркин В. В. 15
Чапуркин С. В. 15
Шемет В. В. 7
Шиповская Д. С. 99
Ширханян П. М. 7
Щербакова К. В. 11
Щербатых Ю. С. 93
Щипцова О. Н. 54
Ярцева В. М. 80

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Ширханян П. М., Гендлер Т. А., Шемет В. В.</i> Изучение процесса гидрирования фурфурола в присутствии нанесенных на MgO медных и кобальтовых катализаторов.....	7
<i>Попов Ю. В., Немцева Н. В., Щербакова К. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н.</i> Изучение процессов гидрирования непредельных монотерпенов в парогазовой фазе в присутствии нанесенных на γ -Al ₂ O ₃ наночастиц никеля.....	11
<i>Чапуркин В. В., Чапуркин С. В.</i> О синтезе 1-гидропероксидов фторзамещенных аренов.....	15
<i>Зауэр Е. А., Ершов А. Б.</i> Теплота образования кубана: расчетные методы.....	18
<i>Рассказова Е. В., Алексанян А. А., Бурмистров В. В., Бутов Г. М.</i> Исследование реакции камфоры с 1,6-гексаметилендиамином.....	25

Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Орлова С. А., Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И.</i> Разработка композиционных материалов на основе полианилина.....	31
<i>Орлова С. А., Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Тужиков О. И.</i> Изучение возможности извлечения ионов хрома композиционными сорбентами.....	34
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Либеровская А. Н., Белоусова В. С., Титова Е. С., Денисюк А. Р., Рахимов А. И., Фомичев В. Т., Арцис М. И., Киселева М. Н., Заиков Г. Е.</i> Изучение механизма катионной полимеризации <i>n</i> -метилстирола в присутствии комплексного катализатора хлорид алюминия – соляная кислота в толуоле методом <i>ab initio</i>	38
<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Аневалина Е. П., Мартынова Е. А., Вдовина А. О.</i> Некоторые технологические особенности получения серных паст в лактамсодержащем расплаве.....	49
<i>Щипцова О. Н., Андриясян Ю. О., Меняк Д. А., Сухарева К. В., Михайлов И. А., Попов А. А.</i> Механохимическая галоидная модификация силоксанового каучука (СКТВ) фтор- и хлорсодержащими модификаторами.....	54
<i>Гусев С. В., Андриясян Ю. О., Воронаев Д. С., Сухарева К. В., Михайлов И. А., Попов А. А.</i> Механохимическая модификация бутадиен-нитрильного каучука в присутствии хлорсодержащего реагента.....	59
<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Куцов Д. А., Куцов А. Н., Грицун И. М.</i> Условия для синергизма бифургина с гидроксилсодержащими веществами при вулканизации СКФ-26.....	64
<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Куцов Д. А., Куцов А. Н., Ковалев В. А., Прокопенко Н. Д.</i> Композиции природных магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами в качестве технологических добавок к резинам на основе каучука СКФ-26.....	70

<i>Пучков А. Ф., Спиридонова М. П., Райко Е. С., Ковалев В. А., Куцов Д. А.</i> Бентонитовая композиция в качестве противостарителя продолжающего действия.....	75
<i>Брюзгина Е. Б., Белина К. А., Макевнина О. А., Киселева С. В., Поликарпова А. Г., Ярцева В. М., Тужиков О. И.</i> Влияние типа модификации хитозана карбонилсодержащими соединениями на свойства сформованных пленочных материалов.....	80
<i>Брюзгина Е. Б., Коляганова О. В., Брюзгин Е. В., Дербишер Е. В., Дербишер В. Е., Навроцкий А. В.</i> Влияние сополимера на основе акриламида на свойства цементного раствора.....	87
<i>Каблов В. Ф., Хлобжева И. Н., Щербатых Ю. С.</i> Исследование свойств биоразлагаемых полимерных композиций на основе полиэтилена.....	93
<i>Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Шиповская Д. С., Бунеева Л. К.</i> Повышение термо- и огнестойкости хлопчатобумажных нитей.....	99
<i>Козловцев В. А., Алейникова Т. П., Голованчиков А. Б., Козловцев Е. В., Поветкин М. С., Барбарук Р. И.</i> Принципиальные подходы к созданию полимерных композиций – аналогов ксантановых смол для интенсификации нефтегазодобычи.....	102
<i>Каблов В. Ф., Зимовец П. А., Хлобжева И. Н.</i> Очистка промышленных сточных вод от остатков пропиточного состава комбинированной системой коагулянтов и флокулянтов.....	109
<i>Баев И. М., Склярлова Т. В., Борисов С. В., Гресь И. М., Ваниев М. А.</i> Исследование термоокислительной деструкции и оценка срока службы резины на основе тройного сополимера тетрафторэтилена, винилиденфторида и гексафторпропилена.....	113

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.722+544.478

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-7-10

*Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, П. М. Ширханян, Т. А. Гендлер, В. В. Шемет***ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА
В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ НА MgO
МЕДНЫХ И КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tons@vstu.ru

Гидрирование фурфурола при катализе наночастицами меди, нанесенными на MgO в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе газ–жидкость–твердый катализатор протекает при атмосферном давлении водорода селективно с образованием фурфурилового спирта.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, медь, кобальт, фурфурол, 2-метилфуран, 2-метилтетрагидрофуран, фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуриловый спирт.

Интенсивный рост потребности в источниках сырья для химической промышленности ведет к поиску новых альтернативных ресурсов химических веществ. Частичным решением этой проблемы может быть разработка новых эффективных процессов переработки биомассы.

Биомасса, как известно, состоит из ряда ценных органических веществ, способных превращаться в нужное для химической промышленности сырье. Из этих веществ можно выделить углеводы, переработка которых с каждым годом затрагивает все больший круг исследователей. Наблюдается большой интерес к разработке новых эффективных процессов каталитической дегидратации углеводов C₅, приводящее к получению фурфурола [1], который находит широкое применение в химической промышленности.

Практическое применение фурфурола связано с его высокой реакционной способностью и возможностью его переработки в органические соединения различных классов.

Примерно половина мирового производства фурфурола расходуется на получение фурфурилового спирта, на основе которого синтезируют фурановые смолы для литейного производства. Фурфуриловый спирт также используют для получения различных производных фу-

рана, которые находят применение в качестве органических растворителей, добавок к топливам и смазочным материалам, а также для получения различных препаратов для сельскохозяйственных производств и медицины [2, 3].

Производство фурфурилового спирта в промышленности основано на гидрировании фурфурола в присутствии медно-хромовых катализаторов или оксида меди при высокой температуре (150–250 °C) и высоком давлении H₂ (30–60 атм.) [5, 6]. Очевидны недостатки этих способов получения фурфурилового спирта, связанные с использованием взрывоопасного H₂ при высокой температуре и высоком давлении. Эти способы требуют использования специального оборудования и имеют потенциальные проблемы с безопасностью проведения процесса. В связи с этим, в настоящее время активно разрабатываются новые каталитические процессы гидрирования фурфурола, проводимые в более мягких условиях.

Так, в присутствии Ir-ReO_x/SiO₂ при температуре 40 °C и избыточном давлении 80 атм. выход фурфурилового спирта составляет 96,9 %. Процесс протекает в течение 8 ч с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя [7].

© Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Ширханян П. М., Гендлер Т. А., Шемет В. В., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90117.

Также известны способы гидрирования фурфурола с выходом по фурфуриловому спирту 99 %. При этом процесс осуществляют в присутствии Ni–Sn/TiO₂ в жидкой фазе в среде изопропанола в течение 1,25 ч при температуре 110 °С и давлении 30 атм. [8] или в среде изопропанола в присутствии смешанного медно-цинко-хромо-циркониевого катализатора Cu:Zn:Cr:Zr с мольным соотношением (3:2:1:4) при температуре 170 °С и избыточном давлении 20 атм в течение 3,5 ч. При этом достигается полная конверсия фурфурола с выходом продукта 96 % [9].

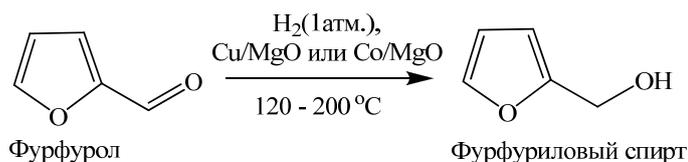
В присутствии Pt/C при температуре 130–175 °С и давлении 10–20 атм. селективность по фурфуриловому спирту составляет >98,5 % при конверсии фурфурола 58 % [10]. Также высокая селективность по фурфуриловому спирту (>98 %) с конверсией фурфурола 65–99 % достигается при использовании Ni-Ренея и медных катализаторов [11].

Также было изучено жидкофазное гидриро-

вание фурфурола в присутствии коллоидных частиц никеля в среде изопропанола [12]. Реакция проводилась в течении 10 часов при непрерывном барботаже водорода через перемешиваемую реакционную смесь при температуре 50–60 °С. Конверсия фурфурола достигала 69,5 % с выходом фурфурилового спирта 60 %. При этом, полная конверсия фурфурола достигалась при увеличении продолжительности процесса до 16 ч.

В связи со значительными недостатками выше описанных процессов, а именно: большой продолжительности, высокого давления и повышенной температуры процесса гидрирования фурфурола, использования дорогостоящих катализаторов, целью данного исследования стало изучение непрерывного процесса гидрирования фурфурола в мягких условиях в присутствии наноструктурированных медных (Cu⁰/MgO) и кобальтовых (Co⁰/MgO) катализаторов в реакторе проточного типа.

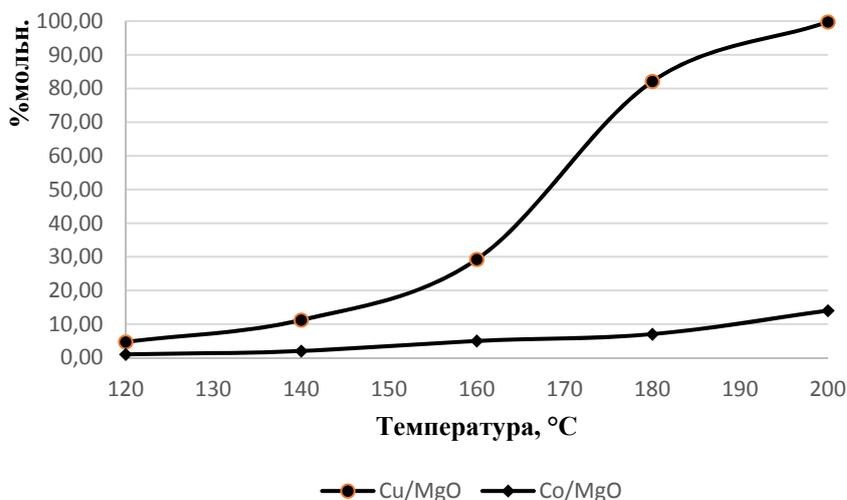
Гидрирование фурфурола протекает по следующей схеме:



Катализаторы Cu⁰/MgO и Co⁰/MgO получали путем пропитки гранулированного оксида магния (фракция 1–1,2 мм) водным раствором дигидрата хлорида меди (II) CuCl₂·2H₂O или гексагидрата хлорида кобальта (II) CoCl₂·6H₂O в течение 1 суток в соотношении 0,4–2,2 г соли металла к 1 г MgO, фильтровании и промывки

дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH₄ в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин.

Процесс проводили при атмосферном давлении, температуре 120–200 °С при расходе фурфурола 2,09 г/ч и 3 л/ч. При этом объемная скорость реакционной смеси составила 0,5 л/г_{кат}·ч.



Зависимость изменения мольного содержания фурфурилового спирта в реакционной массе от температуры

Установлено, что производительность процесса по целевому продукту существенным образом зависит от используемого катализатора. Например, выход целевого продукта в присутствии медных катализаторов в интервале температур 120–200 °С и иных аналогичных условиях оказалась выше, чем в присутствии кобальтовых и с увеличением температуры возрастает (см. рисунок). Полная конверсия фурфурола достигается в присутствии Cu^0/MgO при 200 °С, давлении H_2 1 атм. и расходе фурфурола 2,09 г/ч с селективностью по фурфуриловому спирту 99,5 %. При этом установлено, что высокая селективность по отношению к фурфуриловому спирту сохраняется при повышении температуры до 280 °С. Выше данной температуры начинается процесс гидрогенолиза фурфурилового спирта с образованием 2-метилфурана и выход фурфурилового спирта падает до 95,7 %.

Таким образом, установлено, что процесс гидрирования фурфурола Cu^0/MgO , приготовленный методом пропитки оксида магния дигидратом хлорида меди (II) при температуре 200 °С протекает с 100 % конверсией фурфурола и селективностью по фурфуриловому спирту 99,5 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70эВ.

Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 100–240 °С. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 30 мм. Температура внутри реакции контролируется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Приготовление катализатора

Катализаторы Cu^0/MgO и Co^0/MgO получали путем пропитки гранулированного оксида магния (фракция 1–1,2 мм) водным раствором дигидрата хлорида меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или гексагидрата хлорида кобальта (II) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в течение 1 суток в соотношении 0,4–2,2 г соли металла к 1 г MgO , фильтровании и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH_4 в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин. Содержание Cu в полученном катализаторе

Cu^0/MgO , определенное фотоколориметрическим методом составляет 17,44 % (масс.).

Общая методика проведения гидрирования

Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 120–200 °С. В этом температурном интервале реакция может осуществляться как в газовой фазе, так и в системе газ–жидкость–твердый катализатор, в зависимости от температур кипения исходных веществ. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Температура внутри реакции контролируется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

И. Фурфуриловый спирт. а) В реактор со стационарным слоем Cu^0/MgO с массой 6г при температуре 200 °С подается фурфурол с расходом 2,09г/ч, прямоточно с ней одновременно подается водород с расходом 3 л/ч. Конверсия фурфурола – 100 %. Фурфуриловый спирт, выход – 99,0 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

б) Аналогично **И(а)** при температуре 180 °С. Конверсия фурфурола – 82 %. Фурфуриловый спирт, выход – 82 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

в) Аналогично **И(а)** при температуре 160 °С. Конверсия фурфурола – 29 %. Фурфуриловый спирт, выход – 29 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

г) Аналогично **И(а)** при температуре 200 °С в присутствии Co^0/MgO . Конверсия фурфурола – 14 %. Фурфуриловый спирт, выход – 14 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

д) Аналогично **И(а)** при температуре 160 °С в присутствии Co^0/MgO . Конверсия фурфурола – 5 %. Фурфуриловый спирт, выход – 5 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (Iотн, %): 98.8 (4) [M+1], 97.8 (51) [M], 96.8 (10), 81.9 (9), 81.0 (100), 69.0 (11), 53.0 (10), 41.0 (4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhou, P. One-pot catalytic conversion of carbohydrate-sintofurfuraland 5-hydroxymethylfurfural / P.Zhou; Z. H. Zhang // Catalyst Science Technology. – 2016.–N6. – p.3694–3712.
2. Gas-phasehydrogenationoffurfuraltofurfurylalcoholoverCu/ZnO catalysts /C. P.Jimenez-Gomez [at al.]/ J. Catal. – 2016. – N336. – p.107–115.
3. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃ /Y. L.Yang [at al.] // J.RSCAdv. – 2016. – N6. – p.51221–51228.
4. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen /Y. Nakagawa; M. Tamura; K. Tomishige //ACSCatal. – 2013. – N3. – p.2655–2668.
5. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / B. M.Nagaraja [at al.] //Catal.Comm. – 2003. – N4. – p.287–293.
6. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgOco precipitated catalysts / B. M. Nagaraja //J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – N265. – p.90–97.
7. Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, Tomishige K. Rapid / Synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation // Chem Commun 2013; 49: 7034–6.
8. Rodiansono Khairi S, Hara T, Ichikuni N, Shimazu S. Highly / Efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts // Catal Sci Technol 2012;2:2139–45
9. Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK / Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // Appl Catal A 2013;454:127–36
10. K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, Adv / Inhibition of SIRT6 in prostate cancer reduces cell viability and increases sensitivity to chemotherapeutics // Mater. Lett. 2013; 4: 702–707.
11. Mertens P.G.N., Cuypers F., Vandezande P., Ye X., Verpoort F., Vankelecom I.F.J., De Vos D.E. / Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of a,b-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances //Appl. Catal., A 2007;325:130–139.
12. Гидрирование производных фурана при катализе коллоидными частицами никеля / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. А. Донцова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 65–68.

REFERENCES

1. Zhou, P. One-pot catalytic conversion of carbohydrate-sintofurfuraland 5-hydroxymethylfurfural / P.Zhou; Z. H. Zhang // Catalyst Science Technology. – 2016.–N6. – p.3694–3712.
2. Gas-phasehydrogenationoffurfuraltofurfurylalcoholoverCu/ZnO catalysts /C. P.Jimenez-Gomez [at al.]/ J. Catal. – 2016. – N336. – p.107–115.
3. Aqueous phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol on alkaline earth metal modified Ni/Al₂O₃ /Y. L.Yang [at al.] // J.RSCAdv. – 2016. – N6. – p.51221–51228.
4. Catalytic reduction of biomass-derived furanic compounds with hydrogen /Y. Nakagawa; M. Tamura; K. Tomishige //ACSCatal. – 2013. – N3. – p.2655–2668.
5. A highly efficient Cu/MgO catalyst for vapour phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol / B. M.Nagaraja [at al.] //Catal.Comm. – 2003. – N4. – p.287–293.
6. Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-MgOco precipitated catalysts / B. M. Nagaraja //J. Mol. Catal. A: Chem. – 2007. – N265. – p.90–97.
7. Tamura M, Tokonami K, Nakagawa Y, Tomishige K. Rapid / Synthesis of unsaturated alcohols under mild conditions by highly selective hydrogenation // Chem Commun 2013; 49: 7034–6.
8. Rodiansono Khairi S, Hara T, Ichikuni N, Shimazu S. Highly / Efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts // Catal Sci Technol 2012;2:2139–45
9. Sharma RV, Das U, Sammynaiken R, Dalai AK / Liquid phase chemo-selective catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // Appl Catal A 2013;454:127–36
10. K. Yan, J. Liao, X. Wu, X. Xie, Adv / Inhibition of SIRT6 in prostate cancer reduces cell viability and increases sensitivity to chemotherapeutics // Mater. Lett. 2013; 4: 702–707.
11. Mertens P.G.N., Cuypers F., Vandezande P., Ye X., Verpoort F., Vankelecom I.F.J., De Vos D.E. / Ag⁰ and Co⁰ nanocolloids as recyclable quasihomogeneous metal catalysts for the hydrogenation of a,b-unsaturated aldehydes to allylic alcohol fragrances //Appl. Catal., A 2007;325:130–139.
12. Gidrirovaniye proizvodnyh furana pri katalize kolloidnymi chasticami nikelya / YU. V. Popov, V. M. Mohov, A. A. Doncova // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – S. 65–68.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, P. M. Shirkhanyan, T. A. Gendler, V. V. Shemet

**THE INVESTIGATION OF FURAN DERIVATIVES HYDROGENATION PROCESS
IN PRESENCE OF COPPER AND COBALT CATALYSTS, SUPPORTED ON MgO**

Volgograd State Technical University

Abstract. The hydrogenation of furfural during catalysis by copper nanoparticles deposited on MgO in a gas phase displacement reactor or in a gas-liquid-solid catalyst system proceeds at atmospheric pressure of hydrogen.

Keywords: catalysis, nanoparticles, copper, cobalt, furfural, 2-methylfuran, 2-methyltetrahydrofuran, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol.

УДК 666.715.4/7 + 547.596.4 + 547.596.7
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-11-15

Ю. В. Попов, Н. В. Немцева, К. В. Щербакова, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ
В ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ
НА γ - Al_2O_3 НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nervwho@gmail.com

Изучен процесс гидрирования природных монотерпенов, таких как α -пинен, цитронеллаль, камфен при катализе наночастицами никеля на γ - Al_2O_3 в непрерывном режиме, в газовой фазе проведения реакции. Показано, что при проведении процесса в парогазовой фазе выход основного продукта достигает 90 %.

Ключевые слова: гидрирование, нанокатализ, никель, монотерпены.

Терпены – распространенные в природе органические соединения, построенные из звеньев изопрена – 2-метилбутадиена-1,3, имеющего формулу C_5H_8 [1]. Терпены и их производные (терпеноиды) содержатся в самых различных объектах животного и растительного происхождения, например, в скипидаре и талловых продуктах, получаемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Так, мировое производство скипидарных масел в настоящее время составляет около 530 тыс. тонн в год [2].

Терпены и терпеноиды находят широкое применение в химической промышленности, где они являются важным источником сырья и промежуточных продуктов для производства большого ряда ароматизаторов и отдушек, например, парфюмерная промышленность потребляет около 130 тыс. тонн пиненов в год. Одним из ключевых этапов переработки терпенового сырья в парфюмерии и пищевой промышленности является процесс гидрирования, так как соответствующие гидрированные продукты обладают более мягкими, нежными и приятными ароматами, в то время как сами терпены обладают достаточно резкими и сильными запахами.

Известен способ жидкофазного гидрирования смеси терпенов, в состав которой входили п-цимол, дипентен, γ -терпинен, терпинолен, α -пинен, камфен, Δ^3 -карен, 1,4- и 1,8-цинеол в присутствии палладия (до 1,0 % масс) нанесенного на γ - Al_2O_3 . Процесс проводили при температуре 125 °С и давлении водорода не менее 3,0 МПа в течение 4–5 ч. В ходе исследования был получен следующий состав продуктов: п-ментан = 56,9 %, пинан = 5,7 %, изокамфан = 14,1 % [3].

В работе [4] описана изомеризация α -пинена до лимонена, α -терпинена и терпинолена на сульфатированном диоксиде циркония. Катализатор готовили пропиткой гидроксидом циркония с необходимым количеством серной кислоты и последующем его прокаливании при температуре 600 °С в течение 4 часов.

В процессе гидрирования α -пинена образуются два изомера: цис- и транс-пинан. Селективное гидрирование α -пинена до цис-пинана возможно в присутствии наночастиц рутения (Ru) при давлении 2-4 МПа. Селективность по цис-пинану около 99 % [5–7].

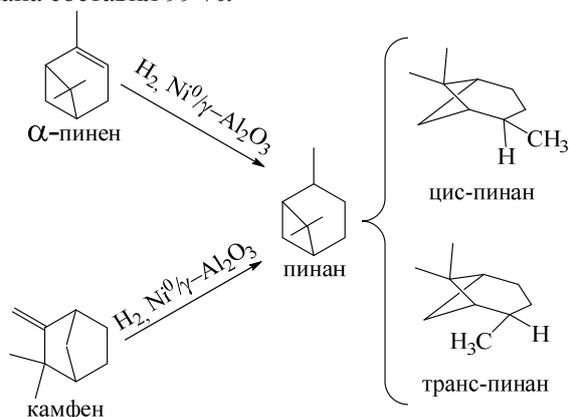
В патенте [8] описан катализатор для гидрирования природных монотерпенов, представляющий собой наночастицы никеля, нанесенные на AlPO_4 . Полученный катализатор используют для реакции гидрирования α -пинена, лимонена и цитронеллала. Выход основных продуктов составлял 85 % и более.

Основным продуктом гидрирования цитронеллала является ментол. В работе [9] описан процесс гидрирования цитронеллала в присутствии никеля на природном цеолите при температуре 120 °С и давлении 0,5 МПа. Синтез проходит в две стадии: изомеризация цитронеллала в изопулегол и гидрирование изопулегола в ментол соответственно.

Ранее нами были проведены исследования процесса трехфазного гидрирования непредельных циклических углеводородов [10]. Исследование проводили в присутствии наночастиц металлов переменной валентности (никеля, кобальта, меди и железа) нанесенных на различные носители: активированный уголь RX3Extra, γ - Al_2O_3 , цеолит NaX, катионообменную смолу марки Purolite CT-175. Катализаторы

восстанавливали тетрагидроборатом натрия и гидразин моногидратом. Гидрирование α -пинена проводили при 2-кратном избытке водорода и условном времени пребывания субстрата $0,087 \text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}/\text{моль}$. В результате проведенных исследований было обнаружено, что наиболее активным и стабильным катализатором из изученных является нанесенный $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, восстановленный NaBH_4 , на котором выход основного продукта достигал 98 %.

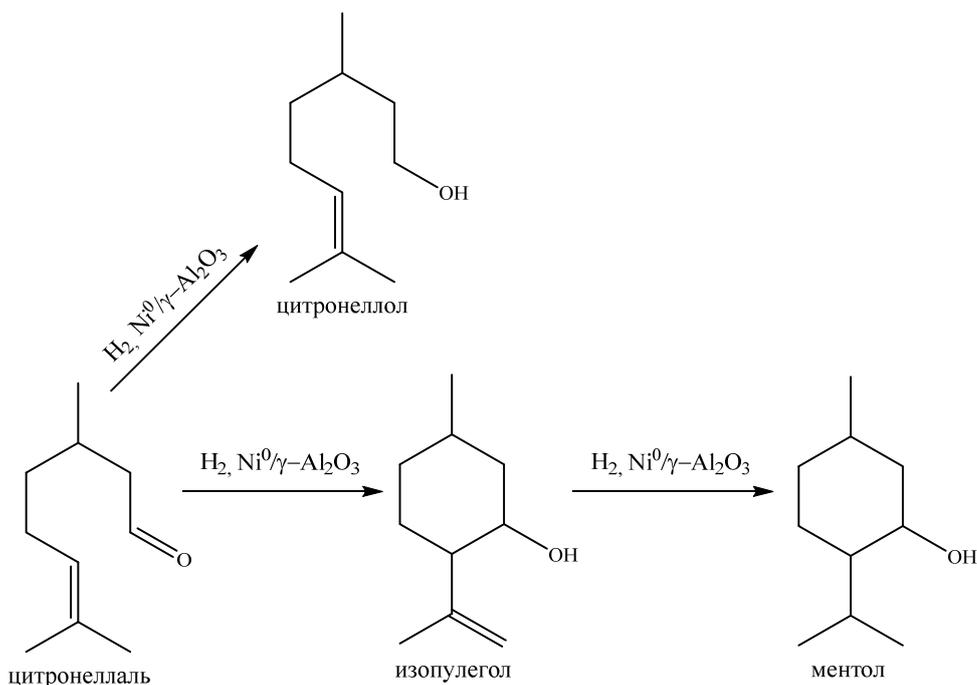
В продолжении исследований процесса гидрирования α -пинена нами был изучен данный процесс в условиях парогазовой фазы в присутствии катализатора $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процесс проводили в реакторе типа Parag 5400 Tubular Reactor System, представляющий собой стальную трубку длиной 0,5 м, внутренним диаметром 7 мм, помещенную в электрическую печь. Процесс проводили при атмосферном давлении, температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$, двукратном избытке водорода, расход α -пинена $3,6 \text{ мл/ч}$ ($0,0113 \text{ моль}/(\text{кг}(\text{kt}) \cdot \text{ч})$). Основным продуктом гидрирования α -пинена является пинан, образующийся в виде двух изомеров (цис- и транс-пинан). При этом наблюдается отсутствие побочных продуктов. Катализатор проявляет высокую каталитическую активность в течение 3 ч, после чего наблюдается образование продуктов изомеризации, которые исчезают после продувки реактора водородом. Выход пинана составил 99 %.



Так как катализатор $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявил высокую каталитическую активность в процессе гидрирования α -пинена, авторами было проведено гидрирование камфена в аналогичных условиях. Катализатор $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидрирования камфена в условиях системы газ-жидкость-твердый катализатор не проявляет заметной каталитической активности, а в условиях парогазовой фазы происходит гидрирование камфена до пинана (в виде двух изомеров). Так как не наблюдается образование продукта гидрирования камфена (т. е. камфана) то, предположительно, из-за наличия кислотных центров на изучаемом носителе скелетная изомеризация изучаемого терпена протекает быстрее, чем гидрирование, что приводит к образованию пинана с выходом до 97 %.

Был изучен процесс гидрирования монотерпенов с функциональными группами в парогазовой фазе на примере цитронеллала. Процесс гидрирования цитронеллала проводили при температуре $210 \text{ }^\circ\text{C}$, атмосферном давлении, 4-кратном избытке водорода, расход цитронеллала $3,6 \text{ мл/ч}$ ($0,0122 \text{ моль}/(\text{кг}(\text{kt}) \cdot \text{ч})$). Целевым продуктом реакции гидрирования цитронеллала является ментол [11].

Представленный выше катализатор можно использовать и для гидрирования линейных монотерпенов с функциональными группами (например, цитронеллаль). Было обнаружено, что в данных условиях конверсия исходного цитронеллала достигает 90 %, при этом образуется продукт селективного гидрирования карбонильной группы – цитронеллол, с выходом 24 %, и целевой продукт – ментол, образующийся циклизацией цитронеллала в изопулегол, с дальнейшим гидрированием, с выходом 66 %.



Результаты исследования показали, что катализатор Ni^0/Al_2O_3 обладает высокой каталитической активностью в процессах гидрирования некоторых монотерпенов в парогазовой фазе. В изученных условиях α -пинен селективно гидрируется до пинана с выходом 99 %. Также показано, что пинан можно получить из камфена в тех же условиях с выходом 97 %. Помимо этого, данный катализатор подходит и для совместного гидрирования $C=C$ и $C=O$ связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» $t_n = 100-210$ °С, $t_{исп} = 250$ °С, полярная колонка НР-5, $l_{кол} = 50$ м, $d_{кол} = 0.32$ мм, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, $t_{ПИД} = 250$ °С, растворитель – *n*-гексан.

Приготовление катализатора

Навеску носителя (2 г $\gamma-Al_2O_3$) пропитывали водным раствором хлорида никеля, приготовленным растворением 2 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в 8 мл воды, в течение 1 суток. Пропитанный носитель отфильтровывали, промывали водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия $NaBH_4$ в воде при нагревании до 80–100 °С в течение 20–30 мин.

Методика проведения процесса гидрирования

Для проведения процесса использовали лабораторную установку Part 5400 Tubular Reactor System: реактор – стальная трубка (объем – 20 см³, длина – 0.5 м, внутренний диаметр – 7 мм), помещенная в электрическую печь (высота зоны нагрева – 300 мм). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Процесс проводился при атмосферном давлении и температурах 160 °С для α -пинена и камфена, 210 °С для citronellal. В этом температурном интервале реакции осуществляются в парогазовой фазе.

Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 100 мм, после чего осушали от воды в токе водорода при 130 °С непосредственно перед реакцией в течение 1–1.5 ч. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходное соединение и требуемое количество водорода прямоотком сверху вниз.

Гидрирование α -пинена на катализаторе $Ni^0/\gamma-Al_2O_3$

Пинан. Процесс проводили на 2 г катализатора при 160 °С, мольным соотношении водород : алкен = 2 : 1; расход реагентов: алкен – 0.023 моль/ч, водород – 0.046 моль/ч; условное время пребывания – 0.043 ч·кг_{кат}/моль. Конвер-

сия α -пинена 99 %. Селективность по пинану 100 %. Выход пинана 99 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(3) [M]⁺, 95(91), 81(93), 67 (100), 55(58), 41(34).

Гидрирование камфена на катализаторе $Ni^0/\gamma-Al_2O_3$

Пинан. Процесс проводили на 2 г катализатора при 160 °С, мольным соотношении водород : алкен = 2 : 1; расход реагентов: алкен – 0.023 моль/ч, водород – 0.046 моль/ч; условное время пребывания – 0.043 ч·кг_{кат}/моль. Конверсия камфена 98 %. Селективность по пинану 99 %. Выход пинана 97 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(3) [M]⁺, 95(91), 81(93), 67 (100), 55(58), 41(34).

Гидрирование цитронеллы на катализаторе $Ni^0/\gamma-Al_2O_3$

Ментол. Процесс проводили на 2 г катализатора при 210 °С, мольным соотношении водород : алкен = 4 : 1; расход реагентов: алкен – 0.012 моль/ч, водород – 0.048 моль/ч; условное время реакции – 0.042 ч·кг_{кат}/моль. Конверсия цитронеллы – 90 %. Селективность по ментолу – 73 %. Выход ментола – 66 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(30) [M]⁺, 95(60), 83(27), 81(100), 69(7).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Войткевич, С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии / С. А. Войткевич. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
2. Хейфиц, Л. А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии / Л. А. Хейфиц, В. М. Дашунин. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
3. Гидрирование некоторых непредельных циклических терпеновых углеводородов на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе / А. В. Игнатов [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, № 4. – С. 1231–1235.
4. Comellia N. A. Isomerization of α -pinene, limonene, a-terpinene, and terpinolene on sulfated zirconia / N. A. Comellia, E. N. Ponzib, M. I. Ponzia // Journal of the American Oil Chemists' Society, V. 82, № 7, 2005, p. 531–535.
5. Xie L., Wang X., Yu F., Yuan B., Xie C., Yu S. Preparation of cis-pinane via α -pinene hydrogenation in water by using Ru nanoparticles immobilized in functionalized amphiphilic mesoporous silica // The Royal Society of Chemistry, V. 7, № 81, 2017, p. 51452–51459.
6. Пат. 107652154 Китай, МПК С 07 С 13/40. Method for catalyzing alpha-pinene hydrogenation by sodium niobate supported ruthenium catalyst to prepare cis-pinane / C. Wei. – Заявл. 22.09.2017; опубл. 02.02.2018.
7. Пат. 107649147 Китай, МПК С 07 С 5/03. Hydrogenation catalyst, application thereof and method using hydrogenation catalyst to catalyze alpha-pinene to prepare cis-pinane through hydrogenation / X. Minglin, W. Yongjun. – Заявл. 23.10.2017; опубл. 02.02.2018.
8. Пат. 105562047 Китай, МПК С 07 С 5/03. Preparation method and application of catalyst for natural monoterpene hydrogenation / W. Yaming, Univ Kunming Science & Tech. – Заявл. 06.01.2016; опубл. 11.05.2016.
9. Adilina I. B. One-pot synthesis of menthol from citronellal: application of citronella oil / I. B. Adilina, Tasrif, J. A. Laksmono, E. Agustian // J. Tek. Ind. Pert., V. 17, № 3, p. 69–73.
10. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XXII. Исследование процесса гидрирования циклоолефинов в трехфазной системе в присутствии нанесенных наночастиц металлов переменной валентности / Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, К. В. Щербакова, Н. В. Немцева, Е. В. Шшишкин // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89, № 10. – С. 1479–1485.
11. Neatu F., Coman S., Parvulescu V. I., Poncelet G., Vos D. D., Jacobs P. Heterogeneous catalytic transformation of citronellal to menthol in a single step on ir-beta zeolite catalysts // Topics in Catalysis, V. 52, № 9, 2009, p. 1292–1300.

REFERENCES

1. Vojtkevich, S. A. 865 dushisty`x veshhestv dlya parfumerii i by`tovoj khimii / S. A. Vojtkevich. – M.: Pishhevaya promy`shlennost`, 1994. – 594 s.
2. Xejficz, L. A. Dushisty`e veshhestva i drugie produkty` dlya parfumerii / L. A. Xejficz, V. M. Dashunin. – M.: Khimiya, 1994. – 256 s.
3. Gidrirovanie nekotory`x nepredel`ny`x ciklicheskih terpenovy`x uglevodorodov na vy`sokoporistom yacheistom palladiyevom katalizatore / A. V. Ignatov [i dr.] // Vestnik Bashkirskogo universiteta. – 2015. – T. 20, № 4. – S. 1231–1235.
4. Comellia N. A. Isomerization of α -pinene, limonene, a-terpinene, and terpinolene on sulfated zirconia / N. A. Comellia, E. N. Ponzib, M. I. Ponzia // Journal of the American Oil Chemists' Society, V. 82, № 7, 2005, p. 531–535.
5. Xie L., Wang X., Yu F., Yuan B., Xie C., Yu S. Preparation of cis-pinane via α -pinene hydrogenation in water by using Ru nanoparticles immobilized in functionalized amphiphilic mesoporous silica // The Royal Society of Chemistry, V. 7, № 81, 2017, p. 51452–51459.
6. Pat. 107652154 Kitaj, MPK C 07 C 13/40. Method for catalyzing alpha-pinene hydrogenation by sodium niobate supported ruthenium catalyst to prepare cis-pinane / C. Wei. – Zayavl. 22.09.2017; opubl. 02.02.2018.
7. Pat. 107649147 Kitaj, MPK C 07 C 5/03. Hydrogenation catalyst, application thereof and method using hydrogenation catalyst to catalyze alpha-pinene to prepare cis-pinane through hydrogenation / X. Minglin, W. Yongjun. – Zayavl. 23.10.2017; opubl. 02.02.2018.
8. Pat. 105562047 Kitaj, MPK C 07 C 5/03. Preparation method and application of catalyst for natural monoterpene hydrogenation / W. Yaming, Univ Kunming Science & Tech. – Zayavl. 06.01.2016; opubl. 11.05.2016.
9. Adilina I. B. One-pot synthesis of menthol from citronellal: application of citronella oil / I. B. Adilina, Tasrif, J. A. Laksmono, E. Agustian // J. Tek. Ind. Pert., V. 17, № 3, p. 69–73.
10. Kolloidnye i nanorazmernye katalizatory v organicheskom sinteze. XXII. Issledovanie processa gidrirovaniya cikloolefinov v tryohfaznoj sisteme v prisutstvii nanesennyh nanochastich metallov peremennoj valentnosti / D.N. Nebykov, Yu.V. Popov, V.M. Mohov, S.E. Latyshova, K.V. Shcherbakova, N.V. Nemceva, E.V. Shishkin // Zhurnal obshej khimii. – 2019. – T. 89, № 10. – C. 1479-1485.
11. Neatu F., Coman S., Parvulescu V. I., Poncelet G., Vos D. D., Jacobs P. Heterogeneous catalytic transformation of citronellal to menthol in a single step on ir-beta zeolite catalysts // Topics in Catalysis, V. 52, № 9, 2009, p. 1292–1300.

Yu. V. Popov, N. V. Nemtseva, K. V. Shcherbakova, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov
**STUDY OF THE PROCESSES OF HYDROGENATION OF MONOTERPENES
 IN THE STEAM-GAS PHASE IN THE PRESENCE
 OF NICKEL NANOPARTICLES SUPPLIED ON γ -Al₂O₃**

Volgograd State Technical University

Abstract: The process of hydrogenation of natural monoterpenes, such as: α -pinene, citronellal, camphene by catalysis by nickel nanoparticles on Al₂O₃ in a continuous mode, in the gas phase of the reaction, was studied. It is shown that during the process in the gas phase, the yield of the main product reaches about 90 %.

Keywords: catalysis, nickel nanoparticles, supported catalysts, hydrogenation, monoterpenes.

УДК 541.14:547.443.446:678.026:678.043.42
 DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-15-17

В. В. Чапуркин, С. В. Чапуркин

О СИНТЕЗЕ 1-ГИДРОПЕРОКСИДОВ ФТОРЗАМЕЩЕННЫХ АРЕНОВ

Волгоградский государственный технический университет

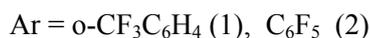
E-mail: chapurkin@vstu.ru

Взаимодействием фторзамещенных ароматических карбонильных соединений с гидропероксидом трет-бутила получены гидроксигидропероксиды, нефторированные аналоги которых не получены из-за их неустойчивости. Синтезированные пероксиды представляют интерес как инициаторы структурирования фторкаучуков.

Ключевые слова: фторзамещенные бензальдегиды, ароматические кетоны, гидропероксид трет-бутила, гидроксигидропероксид, фторкаучуки.

Взаимодействие различных замещенных бензальдегидов с гидропероксидами описано в ряде работ [1]. Как правило, основным продуктом этой реакции являются пероксидные ацетали, тогда как попытки получения пероксидных полуацеталей к успеху не привели, несмотря на варьирование условий реакции (соотношение реагентов, кислотность среды, растворитель, температура).

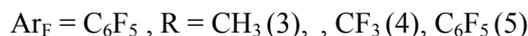
Ранее авторами было описан синтез фторсодержащих фенил-1-гидроксиалкилпероксидов взаимодействием фторзамещенных бензальдегидов с гидропероксидом трет-бутила [2, 3]. Возможности этого синтеза благоприятствовало наличие сильных электроноакцепторных заместителей, таких как трифторметильная группа и пентафторфенильная группа.



Взаимодействие фторзамещенных бензальдегидов с гидропероксидом трет-бутила проводили при 10...25 °С в нейтральной среде, смешиванием эквимолярных количеств реагентов.

Вещества получили с выходом 62...70 %. Синтезированные пероксиды представляли собой сиропобразные жидкости.

Замена атома водорода в карбонильном соединении на фторалкильную или фторарильную группу в ароматических кетонах значительно повышают их реакционную способность по отношению к гидропероксидам третичных алкилов, так как снижается электронная плотность на карбонильном атоме углерода, что способствует образованию гидроксигидропероксидов.



Необходимо отметить, что гидроксигидропероксиды нефторированных ароматических кетонов оказались неустойчивыми соединениями, поэтому выделить их не удалось.

При исследовании взаимодействия фторзамещенных ароматических кетонов с гидропероксидом трет-бутила, авторами было установлено, что в отличие от фторзамещенных бензальдегидов, реакция не протекает в нейтраль-

ной среде и требуется наличие кислотного катализа. Гидроксигидропероксид на основе метилпентафторфенилкетона оказался неустойчив и при выделении разлагался. Замена метильной группы на трифторметильную или пентафторфенильную повышает устойчивость гидроксигидропероксида, что позволило их выделить, идентифицировать и определить их физико-химические константы [4–6]. Применение фторированных пероксидов в качестве инициаторов структурирования фторкаучуков показало их преимущество по сравнению с нефторированными пероксидами [7–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75 в тонкой пленке для чистых маслообразных веществ, в вазелиновом масле – для кристаллических, спектры ЯМР ^1H – на спектрометрах Varian Mercury-300 ВВ (300,73 МГц) и Bruker DRX-500 (500,13 МГц), внутренний стандарт – Me_4Si .

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси(2-трифторметилфенил)метан (1).

Фторпероксид синтезировали обработкой эквимолярных количеств 2-трифторбензальдегида и гидропероксида трет-бутила при перемешивании и температуре -15 ± 10 °С. Реакционную массу выдерживали в течение 3 ч при -5 ± 0 °С. Продукты реакции подвергали вакуумированию. Очистку проводили низкотемпературным вымораживанием из петролейного эфира. Получили (I) с выходом 62 %, n_D^{20} 1.4555, d_4^{20} 1.2061, $O_{\text{акт.}}$ 5.89. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3369(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.17с (9H, CH_3), 2.06 с (1H, OH), 6.36 с (1H, CH), 7.65...8.03 м (4H, C_6H_4).

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси(перфторфенил)метан (2).

Фторпероксид синтезировали добавлением к раствору пентафторбензальдегида в тетрагидрометане эквимолярного количества гидропероксида трет-бутила при 0 ± 5 °С. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч. Растворитель удаляли под вакуумом. Очистку проводили низкотемпературным вымораживанием из пентана или петролейного эфира. Получили (II) с выходом 70 %, n_D^{20} 1.4425, d_4^{20} 1.4068, $O_{\text{акт.}}$ 5.63. ИК спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3429 (О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21с (9H, CH_3), 2.65 с (1H, OH), 6.27 с (1H, CH).

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси-1-перфторфенил-2,2,2-трифторэтан (4). Фторпероксид (I) синтезировали по методике исследования [14,20]. Получили (I) с выходом 66 %, Т. пл. 25–26 °С, $O_{\text{акт.}}$ 4.63. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3280(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.21с (9H, CH_3), 4.29 с (1H, OH).

1-Гидрокси-1-трет-бутилперокси-1,1-ди(перфторфенил)метан (5). Фторпероксид (II) синтезировали по методике исследования [4,20]. Получили (II) с выходом 90 %, Т. пл. 65–66 °С, $O_{\text{акт.}}$ 3.52. ИК-спектр, $\sqrt{\text{см}^{-1}}$: 3040(О-Н). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.19 с (9H, CH_3), 4.53 с (1H, OH).

Синтезированные гидроксигидропероксиды на основе полифторированных бензальдегидов представляют собой бесцветные сиропообразные жидкости, гидроксигидропероксиды на основе перфторированных ароматических кетонов – кристаллические вещества белого цвета. Синтезированные полифторированные гидроксигидропероксиды хорошо растворимы во многих органических растворителях – ацетоне, эфире, тетрагидрометане. Плохо растворимы в воде. Полученные пероксиды устойчивы к удару, трению, способны длительное время храниться без заметного разложения, за исключением пероксида (3), который разлагался при выделении. Индивидуальность полученных соединений подтверждали ТСХ на «Silufol» в системах: ацетон:толуол:гептан:тетрахлорэтан = 0.5:1:2:1; гексан:эфир = 5:1 и ацетон:толуол:гексан = 0.5:1:2.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ольдекоп, Ю. А. Конденсация некоторых третичных гидроперексидов с ароматическими альдегидами / Ю. А. Ольдекоп, К. Л. Мойсейчук, А. П. Ювченко, А. Л. Исахания // Весті АН БССР. Сер.хим. – 1976. – № 2. – С. 105–108.
2. Чапуркин, В. В. Синтез фторзамещенных арилпероксидов / В. В. Чапуркин, Е. В. Древин // Журнал органической химии. – 1999. – Т. 35. – № 10. – С. 1580.
3. Chapurkin, V. V. Particularity primary per oxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds with hydrogen peroxide. / V. V. Chapurkin, V. P. Medvedev, S. V. Chapurkin // Fluorine notes. – 2016. N 5 (108). – P. 1–2.
4. Чапуркин, В. В. О синтезе фторарилтрет-бутилкарбинолов / А. И. Рахимов, В. В. Чапуркин // Журнал органической химии. – 1978. – Т. 14. – № 4. – С. 892.
5. Чапуркин, В. В. Синтез и применение новых фторсодержащих моно- и поликарбонильных соединений и пероксидов на их основе / В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, С. В. Чапуркин // Тез. докл. 9-й Всерос. конф. «Химия фтора (F-2012)» (Москва, 2012). – С. 36.
6. Чапуркин, В. В. Получение фторсодержащих пероксидов на основе ди- и поликарбонильных соединений /

В. В. Чапуркин, А. В. Бакланов, О. С. Леонтьева // Тез. Докл. XI Междунар. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов «Пероксиды 2003» (Москва, 2003). – С. 31.

7. *Chapurkin, V. V.* Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // *International Polymer Science and Technology*. – 2016. – Т. 43. – N 2. – P. 37–40.

8. *Чапуркин, В. В.* Особенности структурирования фторэластомеров фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // *Каучук и резина*. – 2015. – № 4. – С. 36–37.

9. *Чапуркин, В. В.* Структурирование фторэластомеров фторпероксидами / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // *Журн. приклад. химии*. – 2015. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1161–1167. DOI: 10.1134/S1070427215080091.

10. *Чапуркин, В. В.* Особенности сшивки фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, С. Е. Тескер, Е. И. Тескер и др. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А и серия Б*. – 2003. – Т. 45. – № 2. – С. 253–257.

11. *Чапуркин, В. В.* Термические и атермические превращения фторкаучука СКФ-32 под воздействием излучения лазера / В. В. Чапуркин, Ю. С. Должиков, О. Н. Кутыга, С. В. Чапуркин // *Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52. – Вып. 4. – С. 71–74.

12. *Чапуркин, В. В.* Влияние фторпероксидных иницирующих агентов на свойства фторэластомерных вулканизатов / В. В. Чапуркин, В. П. Медведев, С. В. Чапуркин // *научный журнал № 4 (183) / ВолгГТУ*. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 91–96.

REFERENCES

1. Oldekop, Yu.A. Condensation of some tertiary hydroperoxides with aromatic aldehydes / Yu.A. Oldekop, K.L. Moiseichuk, A.P. Yuvchenko, A.L. Isakhanyan // *Vesci AN BSSR. Ser.chem.* -1976. -№ 2.-P.105-108. (in Russian)

2. *Chapurkin, V.V.*, Drevin E.V. Synthesis of fluorinated aryl peroxides / V.V.Chapurkin, E.V.Drevin // *Log organ. Chemistry*. -1999. -V.35. -N 10. -P.1580 (in Russian).

3. *Chapurkin, V.V.* Particularity primary peroxide derivative synthesis from reaction fluorinated carbonyl compounds

with hydrogen peroxide / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // *Fluorine notes*. -2016. -N 5 (108). -P. 1-2.

4. *Chapurkin, V.V.* About the synthesis of fluoroaryl tert-butyl carbinols / A.I. Rakhimov, V.V. Chapurkin // *Journal of Organic Chemistry*. -1978. -V.14. -№ 4. -P. 892.(in Russian)

5. *Chapurkin, V.V.* Synthesis and application of new fluorine-containing mono- and polycarbonyl compounds and peroxides based on them / V.V. Chapurkin, Yu.S. Dolzhikov, S.V. Chapurkin // *Abstract. 9th All-Russian. conf "Fluorine Chemistry (F-2012)" (Moscow, 2012)*. -P. 36. (in Russian)

6. *Chapurkin, V.V., Baklanov A.V., Leontieva O.S.* Obtaining fluorine-containing peroxides based on di- and polycarbonyl compounds / V.V. Chapurkin, A.V. Baklanov, O.S. Leontiev // *Thesis. Doc. XI Int. conf. in the chemistry of organic and organoelemental peroxides "Peroxides 2003" (Moscow, 2003)*. -P.31. (in Russian)

7. *Chapurkin, V.V.* Features of the structure formation of fluoroelastomers by fluoroperoxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // *International Polymer Science and Technology*. -2016. -V. 43. -N 2. -P.37-40.

8. *Chapurkin, V.V.* Features structuring fluoroelastomers with fluorine peroxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // *Kauchuk I Rezina*. -2015. -N 4. -P. 36-37 (in Russian).

9. *Chapurkin, V.V.* Structuring fluoroelastomers with fluorine peroxides / V.V.Chapurkin, V.P. Medvedev, S.V.Chapurkin // *Log butt. Chemistry*. -2015. -V. 88. -N 8. -P. 1161-1167. DOI: 10.1134/S1070427215080091.

10. *Chapurkin, V.V.* Features of stitching fluororubber SKF-32 under the influence of laser radiation / V.V.Chapurkin, S.E.Tesker, E.I.Tesker and others // *High molecular weight compounds. Series A and B. Series*. -2003. -V.45. -N 2. -P.253-257 (in Russian).

11. *Chapurkin, V.V.* Thermal and athermic transformations of fluororubber GFR-32 under the influence of laser radiation / V.V.Chapurkin, Yu.S.Dolzhikov, O.N.Kutyga, S.V.Chapurkin // *Izv. universities. Ser.Chemistry and chemical technology*. -2009. -V. 52. -N 4. -P.71-74 (in Russian).

12. *Chapurkin V.V.* Influence of fluorine peroxide on the properties of fluorine elastomers vulcanizates / V.V.Chapurkin, V.P.Medvedev, S.V.Chapurkin // *Izvestija VolgGTU. Serija Himija I tehnologija jelementoor-ganichescich monomerov I polimernyh materialov Vyp.5:mezhu. sb. Nauch.st/ VolgGTU.- Volgograd, 2016. P. -91-96.*

V. V. Chapurkin, S. V. Chapurkin

ABOUT THE SYNTHESIS OF 1-HYDROPEROXIDES OF FLUORO-SUBSTITUTED ARENES

Volgograd State Technical University

Abstract. By the interaction of fluorine-substituted aromatic carbonyl compounds with tert-butyl hydroperoxide, hydroxyhydroperoxides were obtained whose non-fluorinated analogues were not obtained due to their instability. Synthesized peroxides are of interest as initiators of fluororubber structuring.

Keywords: fluorinated benzaldehydes, aromatic ketones, tert-butyl hydroperoxide, hydroxyhydroperoxide, fluororubber.

УДК 544.332.2:547.6

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-18-24

Е. А. Заур, А. Б. Ершов

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ КУБАНА: РАСЧЕТНЫЕ МЕТОДЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: zeal@live.ru

Проведен сравнительный анализ вычисленных методами молекулярной механики и квантовой химии энтальпий образования кубана.

Установлена корреляционная зависимость между экспериментальными и вычисленными AM1-методом значениями теплот образования каркасных углеводородов, позволившая скорректировать результаты расчета теплоты образования кубана и снизить расхождение с экспериментальным значением его энтальпии образования до 10,7 кДж/моль.

Ключевые слова: кубан, энтальпия образования, расчетные методы.

Кубан ([2,4]-призман) – единственный из трех синтезированных к настоящему времени призматов [1] с экспериментально определенной энтальпией образования $\Delta_f H_{\text{эксп}}$. Первоначально это было значение 622.2 ± 4.2 кДж/моль, определенное В. D. Kubett с соавторами из энтальпий сгорания и сублимации кубана [2]. Позже – из-за обнаруженной А. Bashir-Hashemia с соавторами [3] ошибки в определении энтальпии сублимации кубана – значение его энтальпии образования было пересчитано и принято равным 597.1 ± 5.0 кДж/моль. Именно это значение является эта-

лоном при оценке правильности и возможности использования того или иного расчетного метода.

На сегодняшний день накоплено большое количество данных о теплотах образования кубана, вычисленных методами молекулярной механики (ММ), *ab initio*, полуэмпирическими и методами теории функционала плотности (DFT) (табл. 1). Из табл. 1 видно, что вычисленные разными методами энтальпии образования существенно разнятся между собой: диапазон варьирования расчетных значений составляет 415–659 кДж/моль.

Таблица 1

Энтальпии образования [2,4]-призмана, рассчитанные методами ММ, DFT, *ab initio* и полуэмпирически

Метод расчета	Источник	Энтальпия образования, кДж/моль	Метод расчета	Источник	Энтальпия образования, кДж/моль
ММ			<i>ab initio</i>		
MM2	[4]	622.59	CBS-Q//B3	[8]	623.01
		623.01	G4MP2	[8]	603.35
MM3	[5]	626.69	G4	[8]	607.53
	[6]	621.80	6-31*	[9, 10]	593.22
MM4	[7]	621.17			587.4
					586.74
			MP2/6-31*	[9, 10]	658.76
					659.37
					658.52
Полуэмпирические					
MNDO	[14]	414.64	G3(MP2)	[9, 10]	610.9
	Эта статья	414.48	G2	[9, 10]	602.9
AM1	[14]	632.64	6-31G*(RMP2)	[11]	621.3
	Эта статья	632.71	HF/6-31G*	[12]	587.4
PM3	[15]	476.15	MP2/6-31G*	[12]	659.4
	Эта статья	476.04	HF/3-21G	[13]	607.28
PM5	[16]	440.6	HF/4-31G	[13]	612.38
MINDO/3	Эта статья	584.3	HF/6-31G	[13]	615.36
MINDO/2	[17]	83,3	DFT		
MINDO/1	[17]	489,1	B3LYP/6-31G*	[12]	552.7
			W1-F12	[16]	603,4
				[18]	604,1
			W2-F12	[18]	605,8;
					606,23

Абсолютные отклонения рассчитанных разными методами энтальпий образования кубана от экспериментально определенного для него значения в газовой фазе демонстрирует рис. 1, из которого следует, что наименьшие отклонения – 5,8 кДж/моль, 6,2 кДж/моль и 6,3 кДж/моль – дают расчеты, выполненные методами G2, G4(MP2) и W1-F12 соответственно; наибольшие – 513,8, 182,6 кДж/моль и 121,1 кДж/моль – методы MINDO/2, MNDO и PM3 соответственно.

Поскольку среди вычисленных полуэмпирическими методами данных отсутствовали результаты расчетов, выполненных методом MINDO/3, этот расчет был нами выполнен. Как следует из табл. 1, среди полуэмпирических методов расчета наиболее близкое к эксперименту значение энтальпии образования кубана дает метод MINDO/3 (отклонение от экспериментально определенной энтальпии составляет 12,8 кДж/моль).

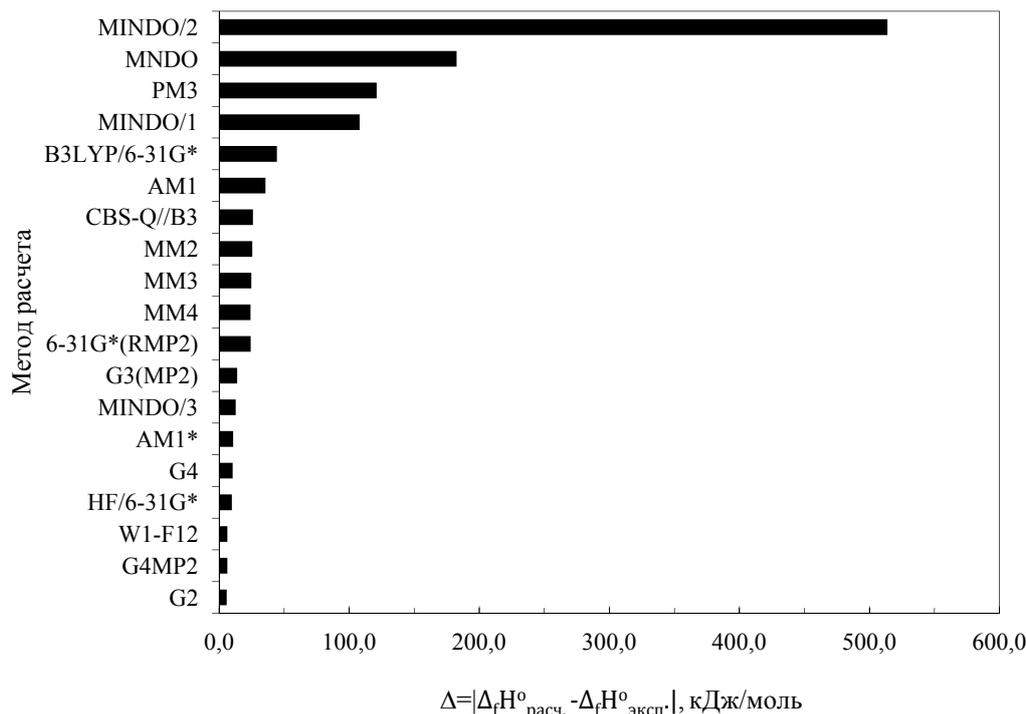


Рис. 1. Абсолютные отклонения (Δ , кДж/моль) рассчитанных полуэмпирическими, *ab initio*, DFTи MM методами энтальпий образования [2,4]-призмана от экспериментального значения

Ранее для корректировки расчетных данных и приближения их к эксперименту использовался метод корреляционной зависимости между вычисленными полуэмпирическими методами и экспериментально определенными значениями теплот образования для конкретного класса соединений: кислород-, алкил- и нитропроизводных адамантана [19–21], производных тиафена [22, 23], полициклических ароматических соединений [24], производных фурана [25], шести- и пятичленных гетероциклов [26–28] и циклофанов [29].

В случае кубана авторам также представлялось возможным использовать этот метод и исходить из того, что кубан относится к каркасным углеводородам, среди которых есть соединения с экспериментально определенными энтальпиями образования $\Delta_f H^\circ_{\text{экс.}}$ в газовой фазе: адамантан,

протоадамантан, диамантан, квадрициклан, норборнан, норборнен и норборнадиен, бульвален и пентацикло[5.4.0.02,6.03,10.05,9]ундекан, гептацикло[6.6.02,6.03,13.04,11.05,9.010,14]тетрадекан. Погрешность определения $\Delta_f H^\circ_{\text{экс.}}$ для большинства этих соединений не превышает 5 кДж/моль. Исключение составляют лишь норборнен и норборнадиен: погрешность определения их теплот образования 20 кДж/моль и 30 кДж/моль соответственно.

Для всех перечисленных выше соединений нами была выполнена оптимизация геометрии полуэмпирическими методами, входящими в программный пакет МОРАС, и рассчитаны их энтальпии образования $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$. Результаты расчетов, экспериментальные данные и абсолютные расхождения между ними приведены в табл. 2.

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные полуэмпирическими методами значения энтальпий образования некоторых каркасных углеводородов в газовой фазе

№	Соединение, брутто-формула	Энтальпии образования, кДж/моль								Экспериментальные
		Расчетные								
		PM3	Δ	MINDO	Δ	AM1	Δ	MNDO	Δ	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1.	[2,4]-Призман C ₈ H ₈	476.04	121.06	584.32	12.78	632.71	35.61	414.48	182.62	597.1 ± 5.0 [2, 3]
2.	Бульвален C ₁₀ H ₁₀	321.54	12.56	323.36	10.74	315.51	18.59	265.81	68.29	334.1 ± 3.3 [30]
3.	Квадрициклан C ₇ H ₈	361.17	25.17	382.19	46.19	436.60	100.60	330.93	5.07	336. [31] 333 [32] 339.1 ± 2.3 [33] 325. ± 4.2 [34] 253.3 ± 1.1 [35]
4.	Пагодан C ₂₀ H ₂₀	259.07	58,74	910.44	710.11	400.28	199.95	348.48	148.15	200,33 [36]
5.	2,5-Норборнадиен C ₇ H ₈	245.92	5.92	352.24	112.24	283.24	43.24	263.17	23.17	240. ± 20. [37]
6.	2-Норборнен C ₇ H ₁₀	92.07	2.07	188.28	98.28	108.61	18.61	106.26	16.26	90. ± 30. [38]
7.	Норборнан C ₇ H ₁₂	-57.30	2.40	29.95	84.85	-60.42	5.52	-43.64	11.26	-54.9 ± 1.1 [39] -54.7 ± 4.7 [33]
8.	Адамантан C ₁₀ H ₁₆	-144.94	10.54	8.60	143.00	-180.81	46.41	-110.37	24.03	-134.4 ± 2.3 [40] -138.7 [41] -133.6 ± 2.5 [42] -129. ± 4. [43] -137.9 ± 0.79 [44]
9.	Диамантан C ₁₄ H ₂₀	-161.08	15.18	122.08	267.98	-204.01	58.11	-97.91	47.99	-145.9 ± 2.4 [40]
10.	Протоадамантан C ₁₀ H ₁₆	-105.02	19.12	39.44	125.34	-135.91	50.01	-74.27	11.63	-85.9 ± 2.5 [40]
11.	Пентацикло[5.4.0.02, 6.03, 10.05, 9]-ундекан C ₁₁ H ₁₄	51.24	20.46	313.44	241.74	95.84	24.14	80.07	8.37	71.70 ± 5.0 [12, 45]
12.	Гептацикло[6.6.02, 6.03, 13.04, 11.05, 9, 010, 14]тетрадекан C ₁₄ H ₁₆	11.28	15.91	413.07	385.88	58.87	31.68	57.60	30.41	27.19 ± 3.65 [12, 46]
Среднее абсолютное отклонение (без учета соединений 3, 4, 12), кДж/моль		23.26		121.88		33.36		43.74		До корректировки
		24.80		74.59		22.8		32,96		После корректировки

$$\Delta = |\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}} - \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}}|$$

Жирным шрифтом выделены данные, использованные для выведения корреляционной зависимости.

В процессе выявления зависимости между $\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}}$ и $\Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}}$ три соединения – квадрициклан, пагодан и гептацикло[6.6.02, 6.03, 13.04, 11.05, 9, 010, 14]тетрадекан – по причине значительного расхождения между расчетными и экспериментальными значениями – были исключены из рассмотрения. Для оставшихся соединений наилучшую корреляцию с экспериментальными данными дают расчеты, выполненные с использованием методов AM1 и PM3: коэффициенты корреляции составляют 0, 9949 и 0,9919 соответственно. Что касается методов MNDO и MINDO, то корреляция по первому хорошая (0,9839), по второму – корреляция не-

удовлетворительная (0,9382). То есть несмотря на то, что ближе к экспериментально определенной энтальпии образования кубана значение, рассчитанное методом MINDO, с полученными экспериментально теплотами образования каркасных соединений лучше коррелируют расчеты, выполненные AM1 и PM3 методами.

Зависимость между $\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}}$ и $\Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}}$ для PM3 и AM1 методов имеет линейный характер (рис. 2) и описывается следующими уравнениями:

для PM3 метода

$$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}} = 0.8965 \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}} - 11;$$

для AM1 метода

$$\Delta_f H^{\circ}_{\text{расч.}} = 1.1086 \Delta_f H^{\circ}_{\text{эксп.}} - 17.345.$$

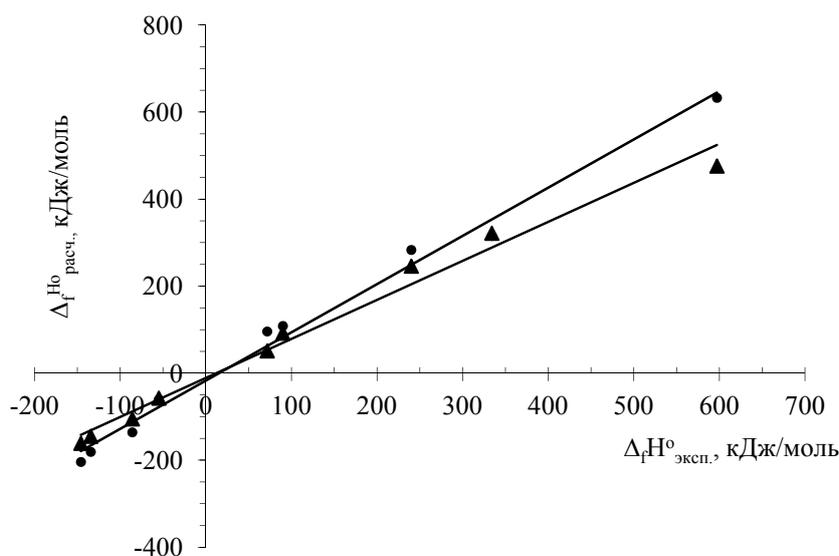


Рис. 2. Зависимость $\Delta_f H^\circ_{\text{расч.}}$ от $\Delta_f H^\circ_{\text{эксп.}}$ для каркасных углеводородов с использованием методов AM1 (•) и PM3 (Δ)

Поскольку метод AM1 обеспечивает наилучшую корреляцию с экспериментальными данными каркасных соединений, он был выбран для корректировки расчетного значения энтальпии образования кубана: скорректированное значение энтальпии образования кубана (AM1*) составило 586,4 кДж/моль. То есть в результате корректировки абсолютное расхождение между вычисленной полуэмпирическим методом и экспериментально определенной теплотой образования кубана снизилось с 35,61 кДж/моль до 10,7 кДж/моль. В итоге в совокупности расчетных значений, представленных на рис. 1, скорректированное значение энтальпии образования (AM1*) располагается в группе методов G2, G4, G4/MP2, MP2/6-31G*, HF/6-31G*, W1-F12 и MINDO/3, обеспечивающих минимальный диапазон отклонений от эксперимента – от 5,8 кДж/моль и 6,2 кДж/моль до 12,8 кДж/моль. Это позволяет сделать заключение о возможности использования метода AM1 для прогнозирования энтальпии образования кубана и соединений ряда углеродных призматов.

Таким образом, в данной работе проведен сравнительный анализ литературных данных об энтальпиях образования кубана, вычисленных методами молекулярной механики и квантовой химии. Установлена хорошая корреляция между экспериментальными и вычисленными AM1-методом значениями теплот образования каркасных углеводородов; выведено уравнение линейной регрессии, использование которого

применительно к кубану обеспечивает снижение расхождения между экспериментально определенным значением энтальпии образования и вычисленным полуэмпирическим методом до 10,7 кДж/моль. Следовательно, требующий меньшего времени и компьютерных ресурсов полуэмпирический метод AM1 может быть рекомендован для прогнозирования теплот образования кубана и соединений ряда углеродных призматов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Eaton P.E., Cole T.W., Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. N 5. P. 962. DOI: 10.1021/ja01059a072.
2. Kybett B.D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D.W., Margrave J.L., Franklin J.L. Thermodynamic properties of cubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88. P. 626. DOI: 10.1021/ja00955a056.
3. Bashir-Hashemia A., Chickos J.S., Hanshaw W., Zhao H., Farivar B.S., Liebman J.F. The enthalpy of sublimation of cubane // *Thermochim. Acta.* 2004. Vol. 424. N 1–2. P. 91–97. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.022.
4. Reddy V.P., Jemmis E.D. A D_{4d} structure for [8-prismane] // *Tetrahedron Lett.* 1986. Vol. 27. P. 3771–3774. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)83876-9
5. Allinger N.L., Tribble M.T., Miller M.A., Wertz D.H. Conformational Analysis. LXIX. An Improved Force Field for the Calculation of the Structures and Energies of Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. N 7. P. 1637–1648. DOI: 10.1021/ja00736a012
6. Rogers D.W., McLafferty F.J., Fang W., Qi Y. Molecular enthalpies 3: ground-state thermodynamic and computed enthalpies of the valence isomers of benzene // *Struct. Chem.* 1993. Vol. 4. N 3. P. 161–166. DOI: 10.1007/BF00679342.
7. Chen K.-H., Allinger N.L. Molecular mechanics (MM4) study of saturated four-membered ring hydrocarbons //

- J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2002. Vol. 581. N 1-3. P. 215–237. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00760-6.
8. Rayne S., Forest K. Gas-phase enthalpies of formation, acidities, and strain energies of the [m, n]polyprismanes ($m \geq 2$; $n = 3-8$; $m \times n \leq 16$): a CBS-Q//B3, G4MP2, and G4 theoretical study // *Theor. Chem. Acc.* 2010. Vol. 127. P. 697–709. DOI: 10.1007/s00214-010-0780-0.
9. Дикий В.В., Жура С., Кабо Г.Я. Теоретическое исследование термодинамических свойств полиэдранов / Выбранные научные работы Беларускага Дзяржаўнага універсітэта: У 7 т. Т. 5: Хімія / Рэдкал.: В. В. Свірыдаў (адказ. рэд.) і інш. – Мінск. 2001. – С. 401–428.
10. Diky V.V., Frenkel M., Karpushenkava L.S. Thermodynamics of sublimation of cubane: natural anomaly or experimental error? // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 408. N 1-2. P. 115–121. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00318-6.
11. Disch R.L., Schulman J.M. Ab initio heats of formation of medium-sized hydrocarbons. 7. The [n]prismanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. N 7. P. 2102–2105. DOI: 10.1021/ja00215a015.
12. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2009. Vol. 913. P. 43–49. DOI: 10.1016/j.theochem.2009.07.016.
13. Wiberg K.B. Structures and Energies of the Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptanes and the Tetracyclo[4.2.1.0^{2,9}.0^{5,9}]nonanes. Extended Group Equivalents for Converting ab Initio Energies to Heats of Formation // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50. N 25. P. 5285–5291. DOI: 10.1021/jo00225a057.
14. Miller M.A., Schulman J.M. AM1, MNDO and MM2 studies of concatenated cyclobutanes: Prismanes, ladderanes, and asteranes // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1988. Vol. 163. P. 133–141. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80385-3.
15. Engelke R. Calculated properties of the 22 carbon/nitrogen cubanoids // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 18. P. 4841–4846. DOI: 10.1021/jo00044a017.
16. Agapito F., Santos R.C., Borges dos Santos R.M., Martinho Simões J.A. The thermochemistry of cubane 50 years after its synthesis: a high-level theoretical study of cubane and its derivatives // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 2998–3007. DOI: 10.1021/jp511756v.
17. Iwamura H., Morio K., Kunii T.L. Heats of Formation and Strain Energies for [CH]₈, Isomers Calculated by All-valence-electron Semi-empirical SCF-MO Theories // *Chem. Comm.* 1971, 1408, DOI: 10.1039/C29710001408
18. Karton A., Schreiner P.R., Martin J.M.L. Heats of Formation of Platonic Hydrocarbon Cages by Means of High-Level Thermochemical Procedures // *J. Comput. Chem.* 2016, 37, 49–58. DOI: 10.1002/jcc.23963.
19. Зауэр, Е. А. Расчет энтальпий образования кислородсодержащих производных адамантана квантово-химическими методами / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖФХ.* – 2009. – Т. 83. – № 4. – С. 681–685.
20. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования нитро-, нитрокси- и нитрозоадамантанов / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80. – № 10. – С. 1663–1665.
21. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования алкилпроизводных адамантана / Е. А. Зауэр, О. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2010. – Т. 80. – № 8. – С. 1365–1369.
22. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования производных тиафена / Е. А. Зауэр // *ХГС.* – 2010. – Т. 501. – № 11. – С. 1638–1643.
23. Zauer E.A. Enthalpies of formation of alkylthiophene derivatives // *J. Energy Chem. Eng.* 2013. Vol. 1. N 1. P. 10–14.
24. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования полициклических ароматических углеводородов / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2012. – Т. 82. – № 6. – С. 988–998.
25. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования производных фурана / Е. А. Зауэр // *Матер. междунар. научно-практ. конф. «Актуальные направления фундаментальных и прикладных исследований».* – Москва, 2013. – Т. 1. – С. 220.
26. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования шестичленных азотсодержащих ароматических гетероциклических соединений / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2015. – Т. 85. – № 1. – С. 43–50.
27. Зауэр, Е. А. Энтальпии образования пятичленных азотсодержащих ароматических гетероциклов / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2015. – Т. 85. – № 10. – С. 1637–1644.
28. Zauer E.A. Enthalpies of formation of five-membered nitrogen-containing heterocycles in the condensed state // *Recent Innovations in Chemical Engineering.* 2017. Vol. 10. N 2. P. 106–118. DOI: 10.2174/2405520410666170815153454.
29. Зауэр, Е. А. Циклофаны: расчет энтальпий образования квантовохимическими методами / Е. А. Зауэр // *ЖОХ.* – 2017. – Т. 87. – № 5. – С. 724–729.
30. Mansson M., Sunner S. Enthalpy of formation and strain energy of bullvalene (tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-triene); a calorimetric study // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. Vol. 13. N 7. P. 671–675. DOI: 10.1016/0021-9614(81)90039-2.
31. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R., Lennartz H.-W., Boese R. Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Krafffeld // *Chem. Ber.* 1991. Vol. 124. P. 2499–2521. DOI: 10.1002/cber.19911241121.
32. Rogers D.W., Choi L.S., Girellini R.S., Holmes T.J., Allinger N.L. Heats of hydrogenation and formation of quadricyclene, norbornadiene, norbornene, and nortricyclene // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. P. 1810–1814.
33. Steele W.V. The standard enthalpies of formation of a series of C₇, bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclene // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. Vol. 10. N 10. P. 919–927. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90052-6.
34. Kabakoff D.S., Bunzli J.-C.G., Oth J.F.M., Hammond W.B., Berson J.A. Enthalpy and kinetics of isomerization of quadricyclane to norbornadiene. Strain energy of quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 1510–1511. DOI: 10.1021/ja00839a039.
35. Hall H.K. Jr., Smith C.D., Baldt J.H. Enthalpies of formation of nortricyclene, norbornene, norbornadiene, and quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 3197–3201. DOI: 10.1021/ja00791a022.
36. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Wahl F., Prinzbach H., Lagerwall D.R., Paquette L.A. Experimental Enthalpies of Formation and Strain Energies for the Caged C₂₀H₂₀ Pagodane and Dodecahedrane Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 11775–11778. DOI: 10.1021/ja00105a018.
37. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene. Thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]heptane and bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7. N 2. P. 149–154. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90262-1.
38. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation and thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. N 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/0021-9614(76)90150-6
39. Xu-Wu A., Hui-Ping Z., Ri-Heng H. Heats of combustion and formation of norbornane // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 121. N 20. P. 473–477. DOI: 10.1016/0040-6031(87)80194-6.
40. Clark T., Knox T.M.O., McKervey M.A., Mackle H., Rooney J.J. Thermochemistry of bridged-ring substances. En-

thalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. Comparisons with data from empirical force field calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101. N 9. P. 2404–2410. DOI: 10.1021/ja00503a028.

41. Baroody E.E., Carpenter G.A. Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordnance Station. Indian Head. MD. 1972. P. 1–9.

42. Boyd R.H., Sanwal S.N., Shary-Tehrany S., McNally D. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. N 9. P. 1264–1271. DOI: 10.1021/j100679a017.

43. Butler R.S., Carson A.S., Laye P.G., Steele W.V. The enthalpy of formation of adamantane // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. Vol. 3. N 2. P. 277–280. DOI: 10.1016/S0021-9614(71)80113-1.

44. Mansson M., Rapport N., Westrum E.F., Jr. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 25. P. 7296–7299. DOI: 10.1021/ja00728a011.

45. Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V. V., Ivashkevich L. S., Krasulin A. P., Sevruc V. M., Marchand A.P., Frenkel M. Thermodynamic properties of pentacyclo[5.4.0.0₂, 6.03,10.05,9]undecane, C₁₁H₁₄ // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. Vol. 27. N 6. P. 707–720. DOI: 10.1006/jcht.1995.0072.

46. Kabo G.J., Kozyro A.A., Marchand A.P., Diky V.V., Simirsky V.V., Ivashkevich L.S., Krasulin A.P., Sevruc V.M., Frenkel M. Thermodynamic properties of heptacyclotetradecane C₁₄H₁₆ // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. Vol. 26. N 2. P. 129–142. DOI: 10.1006/jcht.1994.1029.

REFERENCES

1. Eaton P.E., Cole T.W., Jr. // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86. N 5. P. 962. DOI: 10.1021/ja01059a072.

2. Kybett B.D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D.W., Margrave J.L., Franklin J.L. Thermodynamic properties of cubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1966. Vol. 88. P. 626. DOI: 10.1021/ja00955a056.

3. Bashir-Hashemia A., Chickos J.S., Hanshaw W., Zhao H., Farivar B.S., Liebman J.F. The enthalpy of sublimation of cubane // *Thermochim. Acta.* 2004. Vol. 424. N 1–2. P. 91–97. DOI: 10.1016/j.tca.2004.05.022.

4. Reddy V.P., Jemmis E.D. A D_{4d} structure for [8-prismane] // *Tetrahedron Lett.* 1986. Vol. 27. P. 3771–3774. DOI: 10.1016/S0040-4039(00)83876-9

5. Allinger N.L., Tribble M.T., Miller M.A., Wertz D.H. Conformational Analysis. LXIX. An Improved Force Field for the Calculation of the Structures and Energies of Hydrocarbons // *J. Am. Chem. Soc.* 1971. Vol. 93. N 7. P. 1637–1648. DOI: 10.1021/ja00736a012

6. Rogers D.W., McLafferty F.J., Fang W., Qi Y. Molecular enthalpies 3: ground-state thermodynamic and computed enthalpies of the valence isomers of benzene // *Struct. Chem.* 1993. Vol. 4. N 3. P. 161–166. DOI: 10.1007/BF00679342.

7. Chen K.-H., Allinger N.L. Molecular mechanics (MM4) study of saturated four-membered ring hydrocarbons // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2002. Vol. 581. N 1-3. P. 215–237. DOI: 10.1016/S0166-1280(01)00760-6.

8. Rayne S., Forest K. Gas-phase enthalpies of formation, acidities, and strain energies of the [m, n]polyprismanes (m ≥ 2; n = 3–8; m × n ≤ 16): a CBS-Q//B3, G4MP2, and G4 theoretical study // *Theor. Chem. Acc.* 2010. Vol. 127. P. 697–709. DOI: 10.1007/s00214-010-0780-0.

9. Dikij V.V., Zhura S., Kabo G.YA. Teoreticheskoe issledovanie termodinamicheskikh svojstv poliedranov /

Vybranyya navukovyya pracy Belaruskaga Dzyarzhajnaga universiteta: U 7 t. T. 5: Himiya / Redkal.: V. V. Svirydaj (adkaz. red.) i insh. – Minsk. 2001. - S. 401–428.

10. Diky V.V., Frenkel M., Karpushenkava L.S. Thermodynamics of sublimation of cubane: natural anomaly or experimental error? // *Thermochim. Acta.* 2003. Vol. 408. N 1-2. P. 115–121. DOI: 10.1016/S0040-6031(03)00318-6.

11. Disch R.L., Schulman J.M. Ab initio heats of formation of medium-sized hydrocarbons. 7. The [n]prismanes // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. Vol. 110. N 7. P. 2102–2105. DOI: 10.1021/ja00215a015.

12. Karpushenkava L.S., Kabo G.J., Bazyleva A.B. Structure, frequencies of normal vibrations, thermodynamic properties, and strain energies of the cage hydrocarbons C_nH_n in the ideal-gas state // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 2009. Vol. 913. P. 43–49. DOI:10.1016/j.theochem.2009.07.016.

13. Wiberg K.B. Structures and Energies of the Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptaneas and the Tetracyclo[4.2.1.0^{2,9},0^{5,9}]nonanes. Extended Group Equivalents for Converting ab Initio Energies to Heats of Formation // *J. Org. Chem.* 1985. Vol. 50. N 25. P. 5285–5291. DOI: 10.1021/jo00225a057.

14. Miller M.A., Schulman J.M. AM1, MNDO and MM2 studies of concatenated cyclobutanes: Prismanes, ladderanes, and asteranes // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* 1988. Vol. 163. P. 133–141. DOI: 10.1016/0166-1280(88)80385-3.

15. Engelke R. Calculated properties of the 22 carbon/nitrogen cubanoids // *J. Org. Chem.* 1992. Vol. 57. N 18. P. 4841–4846. DOI: 10.1021/jo00044a017.

16. Agapito F., Santos R.C., Borges dos Santos R.M., Martinho Simões J.A. The thermochemistry of cubane 50 years after its synthesis: a high-level theoretical study of cubane and its derivatives // *J. Phys. Chem. A.* 2015. Vol. 119. P. 2998–3007. DOI: 10.1021/jp511756v.

17. Iwamura H., Morio K., Kunii T.L. Heats of Formation and Strain Energies for [CH]₈, Isomers Calculated by All-valence-electron Semi-empirical SCF-MO Theories /*Chem. Comm.* 1971, 1408, DOI: 10.1039/C29710001408

18. Karton A., Schreiner P.R., Martin J.M.L. Heats of Formation of Platonic Hydrocarbon Cages by Means of High-Level Thermochemical Procedures // *J. Comput. Chem.* 2016, 37, 49–58. DOI: 10.1002/jcc.23963.

19. Zauer E.A., Zauer O.A. Calculations of the enthalpies of formation of oxygen-containing adamantane derivatives by quantum-chemical methods // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2009. Vol. 83. N 4. P. 582–586. DOI: 10.1134/S0036024409040128.

20. Zauer E.A., Zauer O.A. Enthalpies of formation of nitro-, nitroxy-, and nitrosoadamantanes // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 10. P. 1974–1976. DOI: 10.1134/S1070363210100166.

21. Zauer E.A., Zauer O.A. Enthalpy of formation of adamantane alkyl derivatives // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 8. P. 1677–1681. DOI: 10.1134/S1070363210080189.

22. Zauer E.A. Enthalpy of formation of thiophene derivatives // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2011. Vol. 46. N 11. P.1325–1329. DOI: 10.1007/s10593-011-0668-5.

23. Zauer E.A. Enthalpies of formation of alkylthiophene derivatives // *J. Energy Chem. Eng.* 2013. Vol. 1. N 1. P. 10–14.

24. Zauer E.A. Enthalpies of formation of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Russ. J. Gen. Chem.* 2012. Vol. 82. N 6. P. 1135–1144. DOI: 10.1134/S1070363212060175.

25. Zauer E.A. Ental'pii obrazovaniya proizvodnyh furana // *Mater. mezhdunar. nauchno-prakt. konf. «Aktual'nye napravleniya fundamental'nyh i prikladnyh issledovanij», Moskva.* 2013. T. 1. S. 220.

26. Zauer E.A. Enthalpies of formation of six-membered nitrogen-containing aromatic heterocyclic compounds // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 1. P. 38–45. DOI: 10.1134/S1070363215010077.
27. Zauer E.A. Enthalpy of formation of five-membered nitrogen-containing aromatic heterocycles // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. Vol. 85. N 10. P. 2268–2276. DOI: 10.1134/S1070363215100084.
28. Zauer E.A. Enthalpies of formation of five-membered nitrogen-containing heterocycles in the condensed state // *Recent Innovations in Chemical Engineering.* 2017. Vol. 10. N 2. P. 106–118. DOI: 10.2174/2405520410666170815153454.
29. Zauer E.A. Cyclophanes: simulation of the formation enthalpy by quantum-chemical methods // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 5. P. 918–922. DOI: 10.1134/S1070363217050048.
30. Mansson M., Sunner S. Enthalpy of formation and strain energy of bullvalene (tricyclo[3.3.2.0_{4,6}]deca-2,7,9-triene); a calorimetric study // *J. Chem. Thermodyn.* 1981. Vol. 13. N 7. P. 671–675. DOI: 10.1016/0021-9614(81)90039-2.
31. Roth W.R., Adamczak O., Breuckmann R., Lennartz H.-W., Boese R. Die Berechnung von Resonanzenergien; das MM2ERW-Kraftfeld // *Chem. Ber.* 1991. Vol. 124. P. 2499–2521. DOI: 10.1002/cber.19911241121.
32. Rogers D.W., Choi L.S., Girellini R.S., Holmes T.J., Allinger N.L. Heats of hydrogenation and formation of quadricyclene, norbornadiene, norbornene, and nortricyclene // *J. Phys. Chem.* 1980. Vol. 84. P. 1810–1814.
33. Steele W.V. The standard enthalpies of formation of a series of C₇, bridged-ring hydrocarbons: norbornane, norbornene, nortricyclene, norbornadiene, and quadricyclane // *J. Chem. Thermodyn.* 1978. Vol. 10. N 10. P. 919–927. DOI: 10.1016/0021-9614(78)90052-6.
34. Kabakoff D.S., Bunzli J.-C.G., Oth J.F.M., Hammond W.B., Berson J.A. Enthalpy and kinetics of isomerization of quadricyclane to norbornadiene. Strain energy of quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1975. Vol. 97. P. 1510–1511. DOI: 10.1021/ja00839a039.
35. Hall H.K. Jr., Smith C.D., Baldt J.H. Enthalpies of formation of nortricyclene, norbornene, norbornadiene, and quadricyclane // *J. Am. Chem. Soc.* 1973. Vol. 95. P. 3197–3201. DOI: 10.1021/ja00791a022.
36. Beckhaus H.-D., Rüchardt C., Wahl F., Prinzbach H., Lagerwall D.R., Paquette L.A. Experimental Enthalpies of Formation and Strain Energies for the Caged C₂₀H₂₀ Pagodane and Dodecahedrane Frameworks // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116. P. 11775–11778. DOI: 10.1021/ja00105a018.
37. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene. Thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]heptane and bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene // *J. Chem. Thermodyn.* 1975. Vol. 7. N 2. P. 149–154. DOI: 10.1016/0021-9614(75)90262-1.
38. Walsh R., Wells J.M. The enthalpy of formation and thermodynamic functions of bicyclo[2.2.1]hept-2-ene // *J. Chem. Thermodyn.* 1976. Vol. 8. N 1. P. 55–60. DOI: 10.1016/0021-9614(76)90150-6
39. Xu-Wu A., Hui-Ping Z., Ri-Heng H. Heats of combustion and formation of norbornane // *Thermochim. Acta.* 1987. Vol. 121. N 20. P. 473–477. DOI: 10.1016/0040-6031(87)80194-6.
40. Clark T., Knox T.M.O., McKervey M.A., Mackle H., Rooney J.J. Thermochemistry of bridged-ring substances. Enthalpies of formation of some diamondoid hydrocarbons and of perhydroquinacene. Comparisons with data from empirical force field calculations // *J. Am. Chem. Soc.* 1979. Vol. 101. N 9. P. 2404–2410. DOI: 10.1021/ja00503a028.
41. Baroody E.E., Carpenter G.A. Heats of formation of propellant compounds (U), Rpt. Naval Ordnance Systems Command Task No. 331-003/067-1/UR2402-001 for Naval Ordnance Station. Indian Head. MD. 1972. P. 1–9.
42. Boyd R.H., Sanwal S.N., Shary-Tehrany S., McNally D. The thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons // *J. Phys. Chem.* 1971. Vol. 75. N 9. P. 1264–1271. DOI: 10.1021/j100679a017.
43. Butler R.S., Carson A.S., Laye P.G., Steele W.V. The enthalpy of formation of adamantane // *J. Chem. Thermodyn.* 1971. Vol. 3. N 2. P. 277–280. DOI: 10.1016/S0021-9614(71)80113-1.
44. Mansson M., Rapport N., Westrum E.F., Jr. Enthalpies of formation of globular molecules. I. Adamantane and hexamethylenetetramine // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 25. P. 7296–7299. DOI: 10.1021/ja00728a011.
45. Kabo G.J., Kozyro A.A., Diky V.V., Simirsky V. V., Ivashkevich L. S., Krasulin A. P., Sevruck V. M., Marchand A.P., Frenkel M. Thermodynamic properties of pentacyclo[5.4.0.0_{2,6}.0_{3,10}.0_{5,9}]undecane, C₁₁H₁₄ // *J. Chem. Thermodyn.* 1995. Vol. 27. N 6. P. 707–720. DOI: 10.1006/jcht.1995.0072.
46. Kabo G.J., Kozyro A.A., Marchand A.P., Diky V.V., Simirsky V.V., Ivashkevich L.S., Krasulin A.P., Sevruck V.M., Frenkel M. Thermodynamic properties of heptacyclotetradecane C₁₄H₁₆ // *J. Chem. Thermodyn.* 1994. Vol. 26. N 2. P. 129–142. DOI: 10.1006/jcht.1994.1029.

E. A. Zauer, A. B. Ershov

CUBANE HEAT OF FORMATION: CALCULATION METHODS

Volgograd State Technical University

Abstract. A comparative analysis of the enthalpies of formation of a cubane calculated by the methods of molecular mechanics and quantum chemistry is carried out.

A correlation between the experimental and calculated AM1-method values of the heats of formation of frame hydrocarbons was established, which allowed us to correct the results of calculating the heat of formation of the cubane and reduce the discrepancy with the experimental value of its formation enthalpy to 10.7 kJ / mol.

Keywords: cubane, enthalpy of formation, calculation methods.

УДК 66.095.34

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-25-30

Е. В. Рассказова, А. А. Александян, В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КАМФОРЫ С 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИАМИНОМ

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

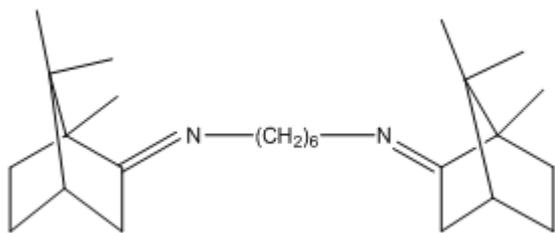
E-mail: butov@volpi.ru

Исследовано влияние различных параметров процесса на протекание реакции рацемической камфоры с 1,6-гексаметилендиамином. Подобраны оптимальные условия проведения реакции, обеспечивающие наибольший выход целевого продукта.

Ключевые слова: камфора, азометины, ускорители вулканизации, подбор растворителей, основания Шиффа.

Основания Шиффа (азометины) различного строения обладают широким спектром полезных свойств. Азометины, их аналоги и производные входят в состав ряда лекарственных средств, находят применение в технике в качестве мономеров, присадок к топливам и маслам, компонентов полимерных композиций и т. д. [1, 2].

N,N'-(Гексан-1,6-дил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имин) (рис. 1) показал свою эффективность в качестве новой полифункциональной добавки для резин на основе каучука СКИ-3, позволяющей достигать более высоких прочностных показателей резин, повышая стойкость резин к термоокислительному старению и обеспечивая необходимую скорость вулканизации, по сравнению с вулканизатом, в состав которого входит стандартный ускоритель вулканизации – 2-меркаптобензтиазол [3,4].



Бисазометин I

Рис. 1. Структурная формула N,N'-(гексан-1,6-дил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имина) I

В литературе известен лишь один пример получения N,N'-(гексан-1,6-дил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имина) по реакции не рацемической (1R)-(+)-камфоры с гексаметилендиамином, с выходом диимина 70 % [2]. Данное соединение было исследовано в качестве ингибитора репродукции вируса гриппа (штаммА/California/07/09(H1N1)pdm09) [2]. Со-

единение, наряду с низкой токсичностью, обладает выраженным противовирусным действием в отношении указанного вируса гриппа.

Учитывая практическую значимость соединения I, актуальным является исследование по поиску оптимальных условий его получения. Исследования, направленные на увеличение выходов камфорных бисазометинов, ранее не проводились. В литературных источниках [5–12] указаны методики синтезов различных азометинов, содержащих близкие структурные фрагменты в толуоле, ксилоле, бензоле, дихлорэтаноле, мезитиле и без использования растворителя.

В данной работе осуществлен подбор условий реакции и растворителей для получения N,N'-(гексан-1,6-диил)бис(1,7,7-триметилбицикло[2,2,1]гептан-2-имина) по реакции D,L-камфоры с 1,6-гексаметилендиамином с целью увеличения выхода целевого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез бисазометина I проводился в среде осушенных растворителей (диметилформамид, толуол, о-ксилол) по методике, описанной в работе [13].

Диметилформамид сушили при нагревании в течение 6 ч с использованием молекулярных сит. Осушка ароматических растворителей проводилась перегонкой над натрием.

Для получения целевого бисазометина (I) осуществляли реакцию D,L-камфоры с 1,6-диаминогексаном при молярном соотношении исходных реагентов камфора: 1,6-диаминогексан = 2÷3:1. В качестве катализатора использовали *o*-толуолсульфокислоту. Об окончании реакции судили по количеству выделившейся воды, собираемой в насадке Дина-Старка. Реакционную

массу промывали водой, органический слой отделяли и сушили сульфатом натрия. Растворитель упаривали.

Общая методика синтеза

А. В растворителе. К 5 г (0,0329 моль) *D,L*-камфоры добавили 1,9 г (0,01645 моль) 1,6-диаминогексана в заданном количестве растворителя (мл) и 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакцию проводят при температуре кипения растворителя. Получено: целевой продукт (**I**) – бесцветное смолообразное вещество, свойства которого соответствуют литературным данным [2]. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 384 (М, 3 %), 179 (17 %), 234 ($C_{16}H_{28}N^+$, 100%). Найдено, %: С 81,27; Н 11,55; N 7,21. $C_{26}H_{44}N_2$. Вычислено, %: С 81,19; Н 11,53; N 7,28;

промежуточный продукт (6-((1,7,7-триметилбисцикло[2.2.1]гептан-2-илдене)амино)гексан-1-амин) (**II**) – бесцветная жидкость (соответствует литературным данным [11]). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{омн.}}$, %): 250 (М, 57 %), 136 (60 %), 95 (97 %), 220 ($C_{15}H_{26}N^+$, 100%). Найдено, %: С 76,82;

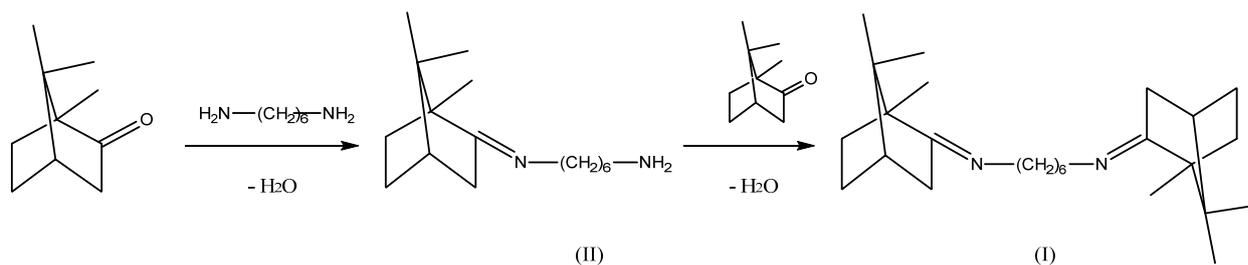
Н 12,04; N 11,21. $C_{26}H_{44}N_2$. Вычислено, %: С 76,80; Н 12,00; N 11,20;

В. В массе реагентов. К 4 г (0,0263 моль) *D,L*-камфоры добавили 1,017 г (0,00876 моль) 1,6-диаминогексана и 0,2 г *n*-толуолсульфокислоты. Реакция протекает при нагревании до 110 °С в расплаве 1,6-гексаметилендиамина.

Состав и строение полученных соединений подтверждали с помощью хромато-масс-спектрометрии. Масс-спектры регистрировали на хромато-масс-спектрометре Agilent GC 5975/MSD 7820. Капиллярная кварцевая колонка HP-5MS длиной 30 м, газ-носитель – гелий. Программируемый нагрев колонки от 80 °С до 280 °С, температура испарителя 250 °С. Элементный анализ выполнен на приборе Perkin-Elmer Series II 2400.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез бисазометина (**I**), по-видимому, протекает последовательно через стадию получения монозамещенного продукта (**II**) по следующей схеме:



Однако при избытках камфоры не исключается и одновременное участие в реакции обеих аминогрупп 1,6-диаминогексана.

Следует отметить, что температура играет важную роль в проведении данной реакции. Основным препятствием для ее увеличения является возрастание процесса возгонки камфоры, которая удаляется из реакционной массы и осаждается на стенках реактора и обратного холодильника. Поэтому осуществление реакции в массе исходных реагентов и повышенном содержании камфоры в смеси затруднительно (способ В).

Другим важным фактором данной реакции является образование воды, которую необходимо удалять из зоны реакции, что возможно при повышенных температурах (>100 °С), при которых происходит интенсивная возгонка камфоры. В этой связи подбор растворителя для проведения данной реакции имеет важное значение. Растворители определяют температу-

ру проведения реакции, и, следовательно, скорость процесса.

В работе исследовались следующие растворители: диметилформамид, бензол, толуол, о-ксилол. При использовании диметилформамида реакция камфоры с гексаметилендиамином не протекает. Возможно, это связано с обратимостью реакции в среде растворителей, смешивающихся с водой, которая выделяется в результате реакции, но не удаляется из реакционной массы.

Результаты исследования влияния различных параметров на протекание реакции, в том числе других растворителей (бензол, о-ксилол), представлены в таблице.

Проведение реакции в бензоле дает наибольшие выходы по целевому продукту (~61 %), а также высокую селективность (100 %).

Следует отметить, что аналогичная реакция с 2-адамтананом [13] в бензоле в течение 3 ч, приводила к образованию целевого продукта с выходом 84 %.

Влияние различных параметров на протекание реакции рацемической камфоры с 1,6-гексаметилендиамином

№	Растворитель	Катализатор	Масса катализатора, г	Т, °С	Мольное соотношение камфора:ГМД	Время реакции, ч	Выход соединений, %		Селективность по продукту I, %
							I	II	
Влияние растворителя									
1	Бензол	п-ТСК	0,2	80	2:1	26	61	-	100
2	Толуол	п-ТСК	0,2	110	2:1	26	47	-	100
3	о-Ксилол	п-ТСК	0,2	144	2:1	15	23	35	~40
4	ДМФА	п-ТСК	0,2	159	2:1	26	-	-	-
5	В массе	п-ТСК	0,2	110	2:1	7	25	5	83
6	В массе	п-ТСК	0,2	110	3:1	7	24	19	56
Влияние соотношения исходных реагентов									
7	Толуол	п-ТСК	0,2	110	3:1	26	61	-	100
8	Толуол	п-ТСК	0,2	110	2:1	26	47	-	100
9	Толуол	п-ТСК	0,2	110	1:2	14,5	37	31	54
10	Толуол	п-ТСК	0,2	110	1:3	10,5	19	41	~32
Влияние концентрации исходных реагентов									
11	Толуол	п-ТСК	0,2	110	2:1	26	47	-	100
12*	Толуол	п-ТСК	0,2	110	2:1	12,5	60	0,7	99
Влияние различных катализаторов									
13	Бензол	п-ТСК	0,2	80	2:1	26	61	-	100
14	Бензол	Бентонит	0,2	80	2:1	26	21	40	~34
15	Бензол	BF ₃ ·Et ₂ O	0,15	80	2:1	26	60	-	100
Влияние количества катализатора									
16	Бензол	п-ТСК	0,1	80	2:1	64	53	-	100
17	Бензол	п-ТСК	0,2	80	2:1	26	61	-	100
18	Бензол	п-ТСК	0,4	80	2:1	18	62	-	100

*Концентрация исходных реагентов в примере 11 в 1,4 раза выше, чем в остальных примерах, и составляет: 0,65 моль/л для 1,6-гексаметилендиамина и до 1,3 моль/л для камфоры.

С увеличением температуры реакции до 144 °С (синтез в о-ксилоле с азеотропной отгонкой воды – пример 3) наблюдается снижение выхода бисазометина (I) (23 %) и селективности (~40 %). В данном случае происходит образование значительного количества промежуточного монозамещенного продукта (II).

Аналогичные результаты были получены при проведении синтеза в массе при температуре реакции 110 °С (способ В). Использовался избыток камфоры для увеличения ее концентрации в реакционной массе, которая снижается по причине быстрой возгонки камфоры. Выход бисазометина (I) составил ~24 %, а селективность реакции – 56 %.

В работе также исследовалось влияние соотношения исходных реагентов на протекание реакции рацемической камфоры с 1,6-гекса-

метилендиамином (примеры 7–10). Мольное соотношение 3:1 (избыток камфоры) позволяет достичь наибольшего выхода целевого продукта (~61 %) при проведении реакции в толуоле. Использование избытка 1,6-гексаметилендиамина (1:3) приводит к снижению селективности процесса (~32 %) и снижению выхода бисазометина (I) до ~19 % (пример 10).

Изменение концентраций исходных реагентов значительно влияет на время реакции. По результатам двух экспериментов (примеры 11–12), увеличение концентрации (до 0,65 моль/л для 1,6-гексаметилендиамина и до 1,3 моль/л для камфоры) приводит к снижению времени реакции почти в 2 раза (12,5 ч вместо 26 ч), и увеличению выхода целевого продукта на 13 % при небольшом снижении селективности (99 %).

Как указывалось ранее, камфора является летучим соединением и частично уходит из реакционной массы в течение всего времени проведения реакции. Возможно, с увеличением скорости реакции концентрация камфоры из-за возгонки в растворе меняется незначительно.

Реакции конденсации кетонов и альдегидов с аминами протекают в присутствии различных кислот или водоотнимающих реагентов. Недопустимо использование некоторых сильных протонных кислот, вследствие их реакционной способности с 1,6-гексаметилендиамином. Равномассовая замена п-ТСК на бентонит приводит к уменьшению выхода целевого продукта на 40 % (~21 %) и значительному снижению селективности (~34 %). Вероятно, для данного способа получения бисазометина (**I**), проведение гетерогенного катализа является менее эффективным. Однако, в данном случае бентонит можно использовать для получения промежуточного монозамещенного продукта (**II**).

Эквимольная замена п-ТСК на эфират трифторида бора практически не привела к из-

менениям выхода бисазометина (**I**) и не отразилась на селективности процесса (100 %).

Для оценки влияния количества катализатора на скорость реакции была проведена серия синтезов с различным количеством п-ТСК. Увеличение п-ТСК в два раза, как и предполагалось, способствует уменьшению времени проведения реакции с 26 ч до 18 ч, при этом выход бисазометина (**I**) увеличился до 62 %. Уменьшение п-ТСК в два раза приводит к увеличению времени реакции на 38 ч и уменьшению выхода бисазометина (**I**) (53 %).

Общий механизм реакции образования оснований Шиффа: катализ, обратимость реакции – достаточно изученные вопросы на сегодняшний день. Известно о существовании равновесных реакций конденсации альдегидов и кетонов с аминами, однако некоторые из таких реакций имеют лишь «ложное равновесие» [14].

Предполагается, что реакция образования бисазометина **I** катализируется кислотами, является обратимой и протекает по общепринятому механизму [15] присоединения-отщепления по схеме, указанной на рис. 2.

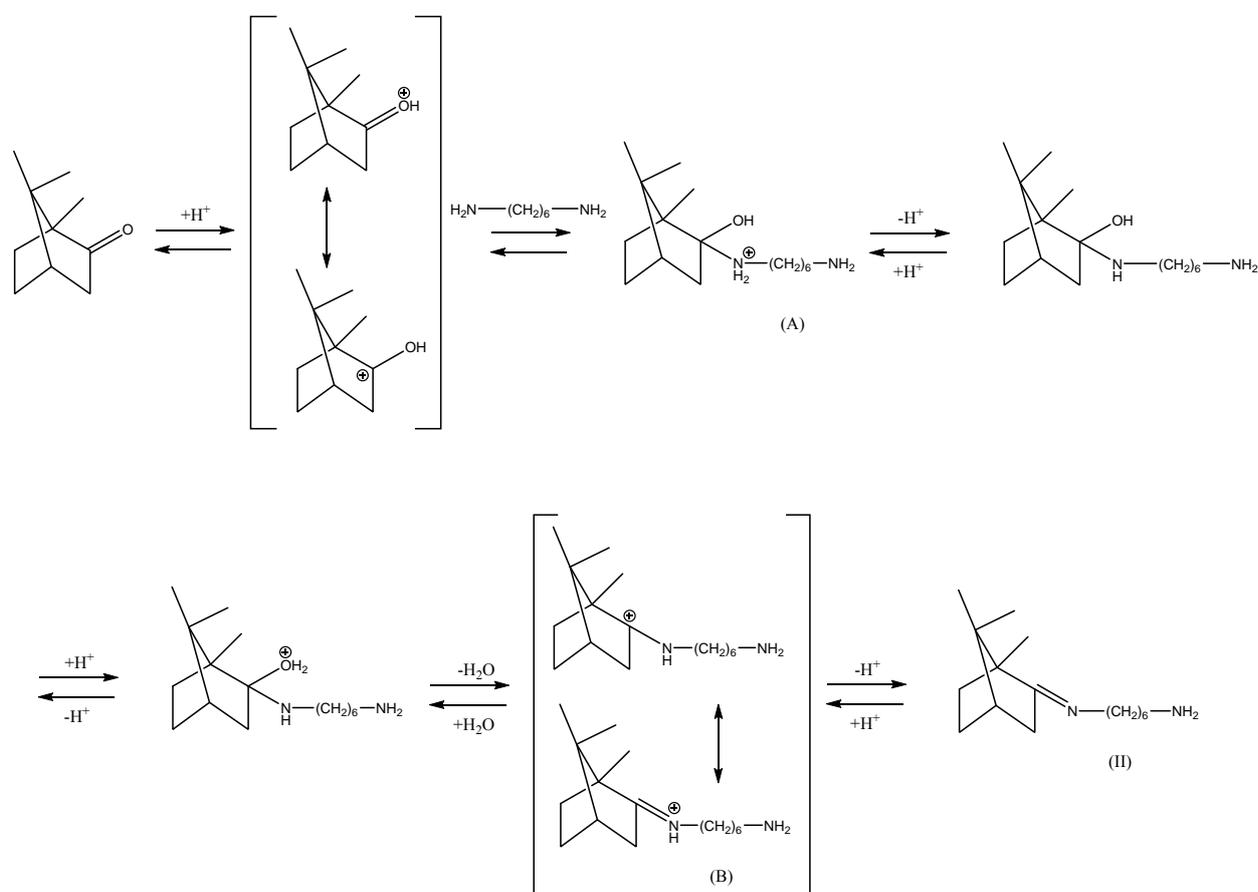


Рис. 2. Предполагаемый механизм реакции образования промежуточного продукта **II**

На первой стадии происходит протонирование карбонильной группы, повышающее электрофильность карбонильного атома углерода (электрофильный катализ нуклеофильного присоединения). Далее следует нуклеофильная атака неподеленной парой электронов атома азота электрофильного углеродного атома с образованием протонированного аминокарбинола (А). После чего происходит обратимый перенос протона с атома азота на атом кислорода и быстрое отщепление молекулы воды с образованием резонансно-стабилизированного катиона (В). Последняя стадия реакции – отщепление протона от атома азота, приводящее к образованию промежуточного продукта II. Образование целевого продукта реакции протекает аналогично представленному механизму.

Таким образом, синтез N,N'-(гексан-1,6-дил)бис(1,7,7-триметилбисцикло[2,2,1]гептан-2-имина) с выходом не менее 60 % рекомендуется проводить в осушенном бензоле с азеотропной отгонкой реакционной воды при мольном соотношении камфора: ГМД:катализатор = 3:1:0,0023 в течение 26 ч. В качестве катализаторов для данной реакции могут быть использованы п-ТСК или эфират трифторида бора.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Feng, Y. Kinetics of action of Schiff bases on aerobacteraerogenes as studies by microcalometry/ Y. Feng// *Thermochimica Acta*. – 1996. – Vol. 285. – № 1. – P. 181-189.
- Sokolova, A.S. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, D.V. Korchagina, V.V. Zarubaev, T.S. Tretiak, P.M. Anfimov, O.I. Kiselev, N.F. Salakhutdinov// *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2014. Vol. 22. № 7. – P. 2141-2148.
- Новопольцева, О. М. Синтез и исследование карбонильных азометинных соединений в качестве ингредиентов резиновых смесей / В. Г. Кочетков, В. В. Бурмистров, Г. М. Бутов, В. С. Дьяченко, Е. В. Рассказова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сб. тез. докладов. – Санкт-Петербург. – 2019. – Т. 2а. – С. 320.
- Патент РФ № 2693769. Использование N,N'-(гексан-1,6-дил)бис(1,7,7-триметилбисцикло[2,2,1]гептан-2-имина) в качестве ускорителя вулканизации для резиновых смесей на основе каучуков общего назначения / Бурмистров В. В., Бутов Г. М., Дьяченко В. С., Новопольцева О. М., Кочетков В. Г., Рассказова Е. В. – Опубл. 04.07.2019. Бюл. № 19.
- Caselli, A. Synthesis of C2-symmetrical diamine based on (1R)-(+)-camphor and application to oxidative aryl coupling of naphthols/ A. Caselli, G.B. Giovenzana, G. Palmisano, M. Sisti, T. Pilati// *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2003. – Vol.14. – № 11. – P. 1451-1454.
- Bolton, R. Preparation and reduction of some camphor imines/ R. Bolton, N.D. Timothy, M.P. Jane// *Tetrahedron Letters*. – 1994. – Vol. 35. – № 20. – P. 3411-3412.
- Kwon, K.S. Synthesis, characterisation, and X-ray structures of Zn(II) complexes containing bis-camphoryldiimine ligands: application to polymerisation of lactide/ K.S. Kwon, S. Nayab, LeeH-I., J. H. Jeong// *Polyhedron*. – 2017. –Vol. 126. – P. 127-133.
- Sokolova, A.S. Aliphatic and alicyclic camphor imines as effective inhibitors of influenza virus H1N1/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, D.S. Baev, A.V. Shernyukov, A.A. Shtro, V.V. Zarubaev, N.F. Salakhutdinov// *European journal of medicinal chemistry*. – 2017. – Vol. 12. – №7. – P. 661-670.
- Squire, M.D. Enantiomerically enriched vic-amino alcohols from 2-iminobornanes/ M.D. Squire, A. Burwell, G. M. Ferrence, S.R. Hitchcock// *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. – Vol.13. – P. 1849-1854.
- Gavrilov, K.N. P,N-Bidentate Phosphites with a Chiral Ketimine Fragment, Their Application in Enantioselective Allylic Substitution and Comparison with Phosphine Analogues/ K.N. Gavrilov, V.N. Tsarev, S.V. Zheglov, A.A. Koryukov, M. Yu. Antipin, V.A. Davankov// *Synthesis*. – 2007. – № 11. – P. 1717-1723.
- Sokolova, A.S. Discovery of a new class of antiviral compounds: Camphor imine derivatives/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, A.V. Shernyukov, Y.V. Gatilov, Y.V. Razumova, V.V. Zarubaev, T.S. Tretiak, A.G. Pokrovsky, O.I. Kiselev, N.F. Salakhutdinov// *European journal of medicinal chemistry*. – 2015. – Vol. 105. – P. 236-273.
- Yaozhong, J. Asymmetric Synthesis XI: Stereoselective Synthesis of α -Alkyl-2-Furfurylamines Via d-Camphor Ketimine Intermediate/ J. Yaozhong, D. Jingen, H. Wenhao, L.G. MiAiqiao// *Synthetic Communications*. – 1990. – Vol. 20. – P. 3077-3083.
- Бутов, Г. М. Синтез ди(адамantan-2-ил)содержащих мономеров для супрамолекулярных циклодекстриновых полимеров / О. А. Попов, Г. М. Бутов, В. В. Бурмистров, Е. А. Зубович // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – С. 14-18.*
- Popov, Yu. V. Synthesis and Reactions of Schiff Bases Containing an m-Phenoxyphenyl Group: I. N-Aryl-m-phenoxybenzylideneamines and N-Aryl-N'-(m-phenoxybenzylidene)hydrazines/ Yu.V. Popov, T.K. Korchagina, G.V. Chicherina// *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 37. – №5. – P. 677-679.
- Резников, В. А. Химия азотсодержащих органических соединений: учеб. пособие ; Новосибир. гос. ун-т. – Новосибирск, 2006. – 130 с.

REFERENCES

- Feng, Y. Kinetics of action of Schiff bases on aerobacteraerogenes as studies by microcalometry/ Y. Feng// *Thermochimica Acta*. – 1996. – Vol. 285. – № 1. – P. 181-189.
- Sokolova, A.S. Camphor-based symmetric diimines as inhibitors of influenza virus reproduction/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, D.V. Korchagina, V.V. Zarubaev, T.S. Tretiak, P.M. Anfimov, O.I. Kiselev, N.F. Salakhutdinov// *Bioorganic & Medicinal Chemistry*. – 2014. Vol. 22. № 7. – P. 2141-2148.
- Kochetkov, V. G. Synthesis and research of frame azomethine compounds as ingredients of rubber mixtures / V. G. Kochetkov, G. M. Butov, V. V. Burmistrov, V. S. Dyachenko, E. V. Rasskazova, O. M. Novopoltseva// *Journal of applied chemistry (article accepted for publication)*
- Russian patent No. 2693769. Use of N, N'-(hexane-1,6-DIL) bis (1,7,7-trimethylbicyclo[2,2,1]heptane-2-imine) as a vulcanization accelerator for rubber mixtures based on General purpose rubbers / Burmistrov V. V., Butov G. M., Dyachenko V. S., Novopoltseva O. M., Kochetkov V. G., Rasskazova E. V. // published: 04.07.2019. Bull.No. 19.
- Caselli, A. Synthesis of C2-symmetrical diamine based on (1R)-(+)-camphor and application to oxidative aryl cou-

- pling of naphthols/ A. Caselli, G.B. Giovenzana, G. Palmisano, M. Sisti, T. Pilati// *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2003. – Vol.14. – № 11. – P. 1451–1454.
6. Bolton, R. Preparation and reduction of some camphor imines/ R. Bolton, N.D. Timothy, M.P. Jane// *Tetrahedron Letters*. – 1994. – Vol. 35. – № 20. – P. 3411–3412.
7. Kwon, K.S. Synthesis, characterisation, and X-ray structures of Zn(II) complexes containing bis-camphoryldiimine ligands: application to polymerisation of rac lactide/ K.S. Kwon, S. Nayab, Lee H-I, J. H. Jeong// *Polyhedron*. – 2017. – Vol. 126. – P. 127–133.
8. Sokolova, A.S. Aliphatic and alicyclic camphor imines as effective inhibitors of influenza virus H1N1/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, D.S. Baev, A.V. Shernyukov, A.A. Shtro, V.V. Zarubaev, N.F. Salakhutdinov// *European journal of medicinal chemistry*. – 2017. – Vol. 12. – №7. – P. 661–670.
9. Squire, M.D. Enantiomerically enriched vic-amino alcohols from 2-iminobornanes/ M.D. Squire, A. Burwell, G. M. Ferrence, S.R. Hitchcock// *Tetrahedron: Asymmetry*. – 2002. – Vol.13. – P. 1849–1854.
10. Gavrilov, K.N. P,N-Bidentate Phosphites with a Chiral Ketimine Fragment, Their Application in Enantioselective Allylic Substitution and Comparison with Phosphine Analogues/ K.N. Gavrilov, V.N. Tsarev, S.V. Zheglov, A.A. Koryukov, M. Yu. Antipin, V.A. Davankov// *Synthesis*. – 2007. – № 11. – P. 1717–1723.
11. Sokolova, A.S. Discovery of a new class of antiviral compounds: Camphor imine derivatives/ A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, A.V. Shernyukov, Y.V. Gatilov, Y.V. Razumova, V.V. Zarubaev, T.S. Tretiak, A.G. Pokrovsky, O.I. Kiselev, N.F. Salakhutdinov// *European journal of medicinal chemistry*. – 2015. – Vol. 105. – P. 236–273.
12. Yaozhong, J. Asymmetric Synthesis XI: Stereoselective Synthesis of α -Alkyl-2-Furfurylamines Via d-Camphor Ketimine Intermediate/ J. Yaozhong, D. Jingen, H. Wenhao, L.G. MiAiQi-ao// *Synthetic Communications*. – 1990. – Vol. 20. – P. 3077–3083.
13. Butov, G. M. Synthesis of di(adamantan-2-yl)containing monomers for supramolecular cyclodextrin polymers/ O. A. Popov, G.M. Butov, V.V. Burmistrov, E.A. Zubovich// *Izvestiya VSTU*. – 2015. – № 4 (159). – P. 14–18.
14. Popov, Yu. V. Synthesis and Reactions of Schiff Bases Containing an m-Phenoxyphenyl Group: I. N-Aryl-m-phenoxybenzylideneamines and N-Aryl-N'-(m-phenoxybenzylidene)hydrazines/ Yu.V. Popov, T.K. Korchagina, G.V. Chicherina// *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2001. – Vol. 37. – №5. – P. 677–679.
15. Reznikov V. A. Chemistry of nitrogen-containing organic compounds: Studies allowance / Novosibirsk state University. Novosibirsk, 2006. 130 pp.

E. V. Rasskazova, A. A. Aleksanyan, V. V. Burmistrov, G. M. Butov

**STUDY OF THE REACTION OF CAMPHOR WITH
1,6-HEXAMETHYLENEDIAMINE**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd state technical University**

Abstract. The influence of various process parameters on the reaction of racemic camphor with 1,6-hexamethylenediamine was studied. Optimal reaction conditions were selected to ensure the highest yield of the target product.

Keywords: camphor, azomethine, accelerators of vulcanization, the selection of solvents, the Schiff base.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 543.544/414:547.551

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-31-34

*С. А. Орлова, О. О. Тужиков, Т. В. Хохлова, О. И. Тужиков***РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: osa5538@yandex.ru

Изучен процесс окислительной дегидрополиконденсации анилина на поверхности резиновой крошки при разных соотношениях компонентов в условиях синтеза. Установлено, что полианилин образуется в результате пограничной полимеризации на поверхности субстрата, присутствует в композиционном материале в форме соли эмеральдина в количестве от 14,5 до 77,3 % масс. Полученная структура рекомендуется в качестве сорбента для извлечения из жидких сред ионов металлов переменной валентности.

Ключевые слова: анилин, пограничная дегидрополиконденсация, полимерная матрица.

Среди полимеров, проявляющих анионообменные свойства, особый интерес представляет полианилин (ПАН), благодаря простоте его получения в результате окислительной дегидрополиконденсации, химическому строению с системой сопряженных двойных связей, стабильности в агрессивных средах. В ряде проведенных исследований [1, 2] было установлено, что ПАН в составе композиционных полимерных материалов позволяет повысить комплекс физико-механических либо электропроводящих свойств полимерной структуры в целом, а также может использоваться в качестве гетерогенного сорбента [3] в составе полимерных композиций. Таким образом, ПАН эффективно функционирует в качестве наполнителей или покрытий для широкого класса полимеров.

Дальнейшее развитие исследований в этой области представляется перспективным ввиду большого разнообразия специфических требований, предъявляемых к композиционным материалам. В этом направлении ряд проведенных авторами исследований [4–6] выявил целесообразность изучения методов получения композиционных сорбентов на основе ПАН.

Целью настоящей работы явилось изучение возможности получения композиционных материалов в результате пограничной дегидрополиконденсации полианилина на инертной по-

лимерной матрице при разных соотношениях компонентов в условиях синтеза.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин (х.ч.) перегоняли при остаточном давлении 1,33 кПа и температуре 323 К. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (х.ч.) очищали перекристаллизацией, соляную кислоту (ч.д.а.) использовали без дополнительной очистки. В качестве инертного носителя применяли протекторную резиновую крошку (РК) Волжского шинного завода, состав которой включает каучуки СКИ, СКД, дробленную в соответствии с ТУ–38–108015–87; фракции резиновой крошки с диаметром частиц 0,125–1,0 мм, использовались как наиболее представительные.

Полимеризацию анилина в объеме реакционного раствора проводили, прикапывая охлажденный раствор персульфата аммония к перемешиваемому раствору анилина в водных растворах в присутствии соляной кислоты при мольном отношении анилин : персульфат аммония : соляная кислота 1:1,25:(0,12–0,47). Анилин и персульфат аммония использовали в виде водных растворов с концентрацией соответственно 0,42–2,50 моль/л и 0,158–0,625 моль/л, а соляную кислоту в виде 36 %-ного раствора. Процесс окисления проводили при температуре 0–5 °С, pH = 0–0,5. По окончании реакции (3 ч) образовавшийся осадок отфильтровывали, про-

мывали дистиллированной водой, ацетоном, сушили до постоянной массы.

Композиционные материалы на основе полианилина получали в результате окислительной дегидрополиконденсации анилина на носителе, которая проводилась в термостатированном аппарате барабанного типа в водных растворах в присутствии соляной кислоты при мольном отношении анилин : персульфат аммония : соляная кислота 1:1,25:(0,12–0,47) и массовом соотношении анилин : резиновая крошка (3,32–0,23):1. Анилин и персульфат аммония использовали в виде водных растворов с концентрацией соответственно 0,42–2,50 моль/л и 0,158–0,625 моль/л, а соляную кислоту в виде 36 %-ного раствора. Процесс окисления проводили при температуре 0–5 °С, pH = 0–0,5, при

постоянном перемешивании (30 об/с) в течение 3–6 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, ацетоном, сушили до постоянной массы.

Выход сорбента определяли гравиметрически, для изучения количественного содержания активного полимерного сорбирующего слоя ПАН в композите использовали гравиметрический метод и данные элементного анализа. Результаты исследования окислительной дегидрополиконденсации анилина на резиновой крошке представлены в таблице.

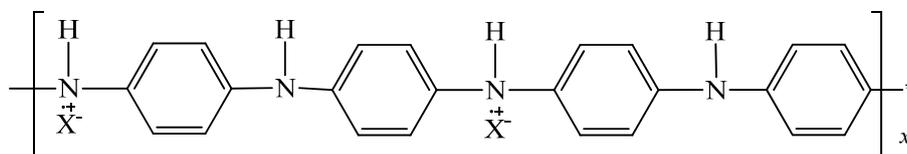
Состав и структура индивидуального полианилина и в композиционных структурах подтверждены данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры записаны на спектрометре «Spekord-M82».

Результаты исследования окислительной гидрополиконденсации анилина на резиновой крошке

№ сорбента	Количество анилина		Количество персульфата аммония		НСI 36 %-ной, мл	PK, г	H ₂ O, мл	Выход сорбента		Содержание ПАни в сорбенте		Содержание в сорбенте, %	
	г	моль	г	моль				г	%	г	%	N	Cl
1	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	2,8	240	12,3	88,6	9,5	77,3	9,65	8,17
2	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	5,0	240	14,1	84,9	9,1	64,5	8,18	7,06
3	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	10,0	260	18,7	81,2	8,7	46,5	6,35	5,37
4	9,3	0,100	28,5	0,125	14,5	15,0	280	23,1	75,5	8,1	35,0	5,13	4,35
5	4,6	0,050	14,4	0,063	7,3	10,0	260	13,6	67,4	3,6	26,5	4,43	3,75
6	2,3	0,025	7,1	0,032	3,7	10,0	260	11,7	63,3	1,7	14,5	2,49	2,11

В ИК-спектрах наблюдаются полосы, характерные для колебаний бензольных и хиноидных колец, причем их соотношение зависит от окисленного состояния, колебания связей C=N, C–N вторичного ароматического амина, N–H. Так, полосы поглощения при 1600–1580 и 1510–1500 см⁻¹ относятся, соответственно, к плоскостным валентным колебаниям связей C=C в хинондииминных и C–C в фенилендиаминных фрагментах, при этом, чем меньше соотношение интенсивностей этих полос, тем больше восстановленных единиц присутствует в структуре полианилина. При допировании происходит сдвиг указанных полос поглощения в область более низких частот на –10 см⁻¹. Область поглощения 1400–1240 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи C–N. В ИК-спектре соли эмеральдина присутствует полоса поглощения при 1260 см⁻¹,

характерная для поглощения катион-радикала. Интенсивные полосы при 1164 и 1313 см⁻¹ можно отнести к валентным и симметричным деформационным колебаниям C–N связи в ароматических аминах, которым соответствует структура B–N=Q, где B – бензольные, Q – хиноидные кольца. Тип колебаний C–N связи указывает на паразамещение ароматического ядра: полоса поглощения при 833 см⁻¹ соответствует деформационным колебаниям группы C–N в 1–4 замещенном бензольном кольце. Сильное фоновое поглощение в области волновых чисел выше 2000 см⁻¹ является характерным признаком электропроводящей формы ПАН – соли эмеральдина, которая в структуре композита состоит из повторяющихся N-фенил-п-фенилен-диаминных и хинондииминных блоков и может быть представлена следующей схемой:



При окислительной дегидрополиконденсации анилина в присутствии субстрата имеют место два кинетически и химически независимых друг от друга процесса – реакция в объеме раствора и реакция на поверхности субстрата. При изучении процесса выявлено, что основная масса высокомолекулярного ПАн образуется на поверхности субстрата в результате пограничной полимеризации анилина, при этом вклад полимеризации в объеме минимален – образование осадка ПАн в растворе не наблюдали по истечении семи суток, что согласуется с данными [7, 8].

Полученный композит представляет собой полимер-полимерную систему, в которой резиновая крошка полностью инкапсулирована в однородном, сплошном слое ПАн. Согласно данным таблицы в зависимости от условий проведения реакции содержание ПАн в композиционном материале составляет от 14,5 до 77,3 масс. %, что вероятно, обеспечено развитой удельной поверхностью резиновой матрицы.

Синтезированный эмеральдин является наиболее стабильной формой полианилина, представляющий собой поликатион-радикал. Наличие иминных групп и солевых фрагментов в структуре ПАн обеспечивает возможность анионного обмена и потенциальный процесс сорбции катионов металлов переменной валентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучен процесс окислительной дегидрополиконденсации анилина на инертном носителе – резиновой крошке – при разных соотношениях компонентов; получены композиционные материалы.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что полианилин в структуре композита присутствует в виде соли эмеральдина, в цепи полимера содержатся вторичные и третичные атомы азота, благодаря которым композиционный материал может проявлять анионообменные свойства и рекомендован для изучения его сорбционной активности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Курбатов, В. Г. Влияние структуры полианилина на свойства эпоксидных композиций и материалов / В. Г. Курбатов, Е. А. Индейкин // ЖПХ. – 2015. – Т. 88. В.1. – С. 150–154.

2. Модифицированные углеродные волокна. Использование их для извлечения металлов и органических примесей из водных сред / Э. Р. Валинурова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – Т. 61. – Вып. 11. – С. 103–107.

3. Гетерогенный сорбент на основе полианилина / А. В. Орлов [и др.] // ВМС. Серия А. – 2001. – Т. 43. – № 5. – С. 890–895.

4. Пат. 2596256 РФ, МПК В01J20/32, С08G73/02. Способ получения сорбента бихромат-иона / Тужиков О. И., Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Орлова С. А.; ВолгГТУ. – Заявл. 24.06.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. № 25.

5. П.М. 186317 РФ, МПК В01D39/08. Фильтровальный материал / Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Орлова С. А., Тужиков О. О., Лавникова И. В.; ВолгГТУ. – Заявл. 03.09.2018; опубл. 15.01.2019, Бюл. № 2.

6. П.М. 186318 РФ, МПК В01D39/08. Фильтровальный материал / Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Орлова С. А., Тужиков О. О., Лавникова И. В., Хардина И. А.; ВолгГТУ. – Заявл. 03.09.2018; опубл. 15.01.2019, Бюл. № 2.

7. Кобрянский, В. М. Изучение механизма реакции конденсации анилина на примере получения водорастворимого полимера / В. М. Кобрянский, С. А. Арнаутков, М. В. Мотыкин // ВМС. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 1. – С. 35–38.

8. Polyaniline: protonation/deprotonation of amine and imine sites / A. Ray // Synthetic Metal. – 1989. – V. 29. – № 1. – P. 151–156.

REFERENCES

1. Kurbatov V.G. The effect of the structure of polyaniline on the properties of epoxy compositions and materials / V.G. Kurbatov, E.A. Indeykin // Journal of Applied Chemistry - 2015. - T.88.V.1. - P. 150 - 154.

2. Modified carbon fibers. Using them to extract metals and organic impurities from aqueous media / E.R. Valinurova [et al.] // News of higher educational institutions. Series "Chemistry and Chemical Technology" - 2018. - T.61. Issue 11. - P. 103 - 107.

3. Heterogeneous sorbent based on polyaniline / A.V. Orlov [et al.] // High molecular compounds. Series A.-2001.- T. 43. No.5. - P. 890 - 895.

4. Pat. 2596256 RF, IPC B01J20 / 32, C08G73 / 02. A method of obtaining a sorbent of dichromate ion / O.I. Tuzhikov, O.O. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova; Volgograd State Technical University. - Declared June 24, 2015; publ. 09/10/2016, Bull.№25.

5. P.M. 186317 RF, IPC B01D39 / 08. Filtering material / O.I. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova, O.O. Tuzhikov, I.V. Lavnikov; Volgograd State Technical University. - Declared 03.09.2018; publ. 15.01.2019, Bull.№2.

6. P.M. 186318 RF, IPC B01D39 / 08. Filtering material / O.I. Tuzhikov, T.V. Khokhlova, S.A. Orlova, O.O. Tuzhikov, I.V. Lavnikova, I.A. Hardina; Volgograd State Technical University. - Declared 03.09.2018; publ. 15.01.2019, Bull.№2.

7. Kobryansky V.M. Studying the mechanism of aniline condensation by the example of obtaining a water-soluble polymer / V.M. Kobryansky, S.A. Arnautov, M.V. Motyakin // High Molecular Compounds. Series A.-1995.-T.37, No. 1. - P.35–38.

8. Polyaniline: protonation / deprotonation of amine and imine sites / A. Ray // Synthetic Metal. - 1989. - V. 29. No. 1. - P. 151-156.

S. A. Orlova, O. O. Tuzhikov, T. V. Khokhlova, O. I. Tuzhikov

DEVELOPMENT OF COMPOSITE SORBENTS BASED ON POLYANILINE

Volgograd State Technical University

Abstract. The process of oxidative dehydropolycondensation of aniline on the surface of rubber crumb was studied at different ratios of components in the synthesis conditions. It was established that polyaniline is formed as a result of boundary polymerization on the surface of the substrate, is present in the composite material in the form of emeraldine salt in an amount of from 14.5 to 77.3 wt.%. The resulting structure is recommended as a sorbent for extracting metal ions of variable valence from liquid media.

Keywords: aniline, boundary dehydropolycondensation, polymer matrix.

УДК 544.723:628.312.5

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-34-38

S. A. Orlova, O. O. Tuzhikov, T. V. Хохлова, О. И. Тужиков

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОРБЕНТАМИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: osa5538@yandex.ru

В результате окислительной дегидрополиконденсации анилина на поверхности полимерных материалов получены эффективные композиционные сорбенты, способные поглощать бихромат-ионы из растворов. Определено оптимальное содержание полианилина, которое позволяет достичь удельную сорбционную емкость композиционных структур 1,49 мг-экв/г и степень извлечения высокотоксичного хрома 99,74 %. Разработанные композиционные сорбенты могут успешно решить задачи очистки растворов сточных вод гальванического производства.

Ключевые слова: полианилин, композиционный сорбент, бихромат-ионы, степень извлечения, сорбционная емкость.

Содержание высокотоксичных ионов хрома в сточных водах металлургической и химической промышленности определяет необходимость применения методов очистки растворов, позволяющих обеспечить высокую степень извлечения ионов металла. Процесс сорбции занимает особое место среди способов очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы. При этом его эффективность определяется такими параметрами как структура сорбента, его устойчивость к воздействию различных сред, температур, а также селективность. Изучение возможности создания сорбционных материалов для индивидуального извлечения химических элементов из высокотоксичных сред различной агрессивности остается актуальной задачей.

Композиционные материалы на основе полианилина в ряде случаев [1, 2] зарекомендовали себя как эффективные сорбенты с высокими кинетическими параметрами сорбции ионов различной химической природы. Полианилин, благодаря химическому строению с системой сопряженных двойных связей, простоте его получения

в результате окислительной дегидрополиконденсации и комплексу ценных физико-химических свойств [3, 4], представляет особый интерес.

Цель настоящей работы – изучить возможность использования композиционных структур на основе полианилина в качестве эффективных сорбентов для извлечения токсичных ионов хрома (VI) из сточных вод гальванического производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полианилин (ПАН) состоит из повторяющихся N-фенил-p-фенилендиаминных и хинондииминных блоков. Наличие в структуре полианилина вторичных и третичных атомов азота с неподеленной электронной парой, непосредственно входящих в общую систему сопряжения полианилиновой цепи, обуславливает проявления анионообменных свойств [3, 4] ввиду его возможного комплексообразования с солями металлов, имеющих вакантные места в 3d-оболочке и определяет эффективное извлечение бихромат-ионов из растворов.

Ранее была разработана методика получения композиционных сорбентов [5] в ходе окислительной дегидрополиконденсации анилина на инертном носителе. В настоящей работе в качестве инертного носителя использовались: резиновая крошка (РК), сополимер стирола и дивинилбензола – поросорб (ПСБ), сополимер винилхлорида с винилацетатом (А-25).

Сорбцию ионов хрома композитами, представляющими собой полимерную матрицу с поверхностным ПАН слоем, изучали на образцах сточных вод, содержащих бихромат-ионы, гальванического производства ОАО ВЗТДиН, прошедших очистку методом электрофлотокоагуляции. Процесс сорбции осуществляли в статических условиях при температуре 20 ± 2 °С. Очищаемый водный раствор в объеме 50 см^3 , содержащий бихромат калия концентрацией $0,1\text{--}1,0 \text{ мМоль/дм}^3$, помещали в коническую колбу, рН среды изменяли добавлением $0,1 \text{ н.}$ раствора HCl в диапазоне рН от 7 до 0 и $0,1 \text{ н.}$ раствора NH₄OH в диапазоне рН от 7 до 10; далее вводили композиционный

сорбент. Для измерения рН использовали рН-метр рН-150 МИ с погрешностью измерений $\pm 0,05$ ед. рН. Потенциометрическое титрование проводили $0,1 \text{ н.}$ водным раствором NaOH. Продолжительность контакта сорбентов с растворами составляла от $0,5 \text{ ч}$ до 2 суток. Далее суспензию отфильтровывали, в фильтрате определяли содержание бихромат-ионов.

Оценка сорбционных свойств композитов проводилась с использованием методики выполнения измерений массовой концентрации бихромат-иона в сточной воде фотометрическим методом [6].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полианилин чувствителен к изменению условий синтеза [2, 3] и рабочей среды. Для оптимального использования существующих возможностей изучали сорбцию бихромат-ионов в зависимости от условий процесса. В качестве сорбента исследовали как индивидуальный ПАН, так и в составе композита, полученного в результате дегидрополиконденсации анилина на полимерной матрице (см. таблицу).

Сорбционная активность полимерных материалов

Сорбент	Содержание ПАН в сорбенте, масс.%	Концентрация Cr ₂ O ₇ ²⁻ в растворе после сорбции, мг/л	Сорбционная емкость, мг-экв/г	Степень очистки, %
ПАН	99,8	4,29	0,48	59,76
РК	0	9,91	0,01	0,90
ПСБ	0	9,92	0,01	0,86
А-25	0	9,98	0,01	0,79
ПАН-РК	14,3	4,47	0,48	59,32
ПАН-ПСБ	14,3	4,98	0,42	53,46
ПАН-А-25	14,3	6,21	0,33	41,62

Примечание: C₀ (Cr₂O₇²⁻) = 10 мг/л, рН = 7, τ = 24 ч.

ПАН в форме протонированного эмеральдина не проявляет высокую сорбционную активность к бихромат-ионам, что вероятно обусловлено стерическими затруднениями, возникающими при диффузии бихромат-ионов к нерастворимым и ненабухаемым жестким цепям полианилиновых структур и вполне согласуется с данными [1, 4]. Полимерные матрицы также демонстрируют низкую способность сорбировать ионы Cr₂O₇²⁻ из растворов, что

подтверждает их инертность. Однако применение композиционного сорбента, в котором активный слой распределен в виде покрытия на поверхности нейтральной матрицы при содержании ПАН 14,3 % масс. позволяет существенно увеличивать сорбционную емкость по иону Cr₂O₇²⁻.

На рис. 1 представлены данные по сорбционной емкости (СЕ) гетерогенных сорбентов в зависимости от содержания ПАН в композите.

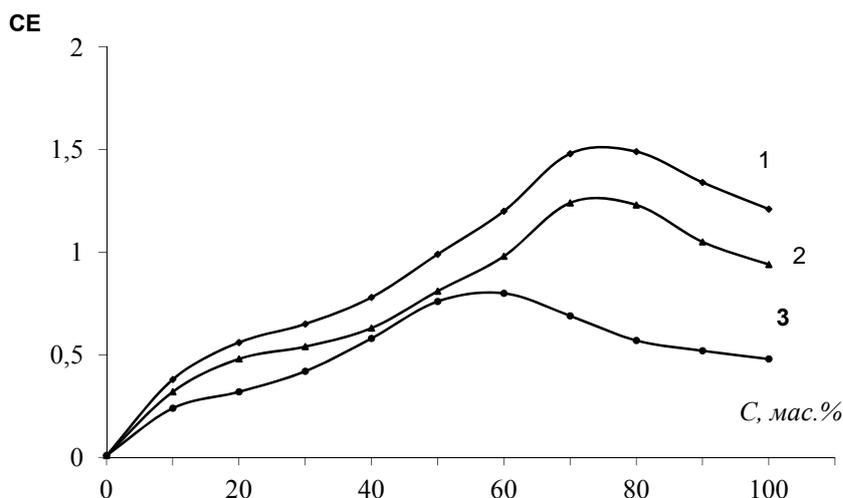


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости (СЕ, мг-экв/г) по отношению к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ от содержания (С, масс. %) ПАн в сорбентах на основе РК (1), ПСБ (2), А-25 (3)

В композитах на основе резиновой крошки и поросорбе (графики 1, 2) СЕ достигает наибольших значений в области 70–80 % масс. Вероятно, удастся получить равномерный, сплошной слой ПАн с большой удельной поверхностью, что связано с возможностью протекания пограничной полимеризации анилина на развитой внутренней и внешней поверхности матрицы и возможность его эффективной работы в качестве сорбента. Полимерные матрицы на основе А-25 значительно отстают в эффективности и содержат значительно меньшее количество ПАн в составе композита, что является следствием их менее пористой начальной структуры. Снижение СЕ при даль-

нейшем увеличении ПАн в композитах происходит ввиду увеличения роли окислительной полимеризации анилина в массе, его осаждении из раствора на матрицу и экранирование поверхности сорбционно-активного ПАн.

Значение рН среды при сорбционном извлечении ионов хрома из раствора является одним из основных факторов из-за возможного перехода редокс-форм ПАн [1]. Изучение зависимости сорбционной емкости от величины рН среды проводили в статических условиях на примере композиционных сорбентов с содержанием полианилина 77,3 % масс., а также тонкодисперсного порошка ПАн (рис. 2).

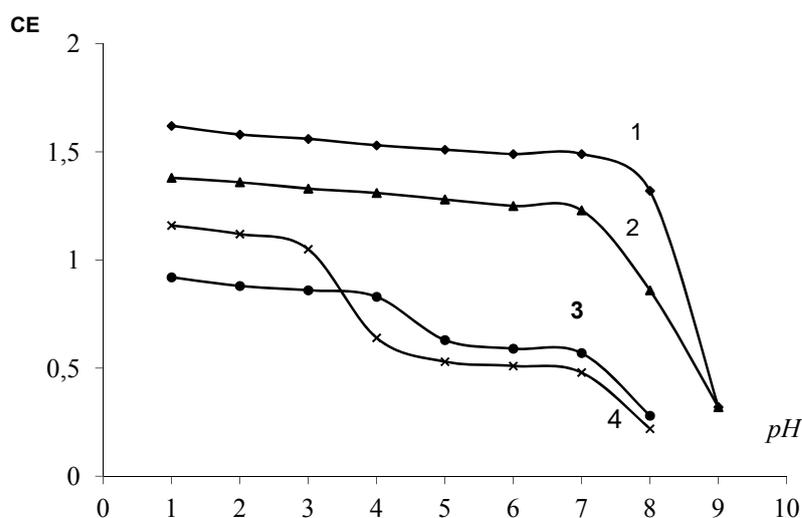


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости (СЕ, мг-экв/г) по отношению к ионам $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ композиционными сорбентами: ПАн-РК (1), ПАн-ПСБ (2), ПАн-А-25 (3), ПАн (4). Содержание 77,3 % масс., 99,8 % масс. (4). $C^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 10$ мг/л, время контакта 24 ч

В кислой области ПАН присутствует в форме соли эмеральдина, протонирован и приобретает положительный заряд, в этом случае он содержит фенилдиаминные и хинондииминные фрагменты достаточно равномерно локализованные по цепи сопряжения полианилина [6]. Происходящий процесс протонирования затрагивает в первую очередь иминные группы, так как они характеризуются более высоким значением $pK_a = 5,5$, чем аминные $pK_a = 2,5$ [7]. Тогда как в щелочной среде происходит процесс депротонирования ПАН с образованием основания эмеральдина – нейтральной структуры, которая не проявляет анионообменных свойств [8]. Стабильность сорбционной емкости композитов до $pH = 8$, вероятно, объясняется незначительным изменением в ПАН соотношения азотсодержащих групп различных типов и обу-

словлена стабилизирующим действием пористой полимерной матрицы, что согласуется с данными рис. 2. Однако при высоком содержании ПАН в композите (график 4) наблюдается резкое снижение сорбционной емкости в слабокислой и нейтральной средах обусловленное переходом редокс форм ПАН.

Наилучшие результаты сорбционной емкости композитов были достигнуты и сохраняли стабильность при $pH = 1-8$. Композиты в исследуемых системах проявляют активность в широком диапазоне pH среды, что расширяет технологические возможности использования данных структур в процессах сорбции, тогда как предложенные ранее сорбционные материалы [3, 4] имели хорошие показатели только в сильно-кислых средах.

На рис. 3 представлена изотерма сорбции ионов $Cr_2O_7^{2-}$.

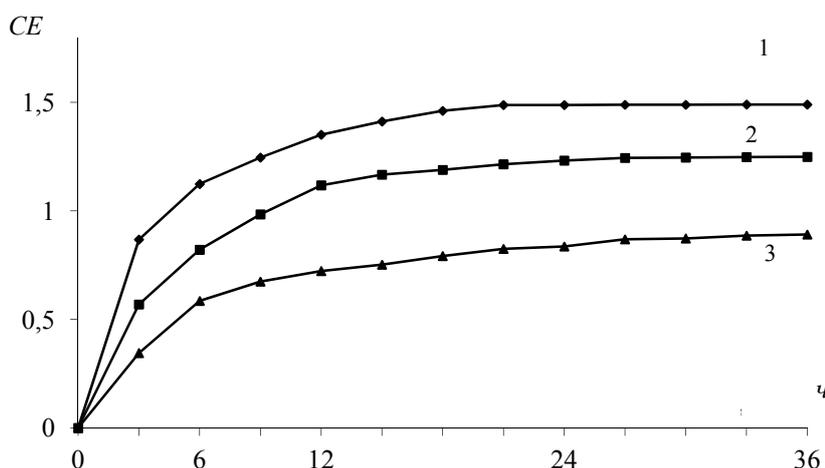


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости (CE, мг-экв/г) по отношению к ионам $Cr_2O_7^{2-}$ от продолжительности τ (ч) контакта сорбента с раствором $K_2Cr_2O_7$.
Композиционные сорбенты: ПАН-РК(1), ПАН-ПСБ(2), ПАН-А-25 (3). $C^0(Cr_2O_7^{2-}) = 10$ мг/л, $pH=7$

Равновесное состояние между сорбентом и раствором, содержащим 10 мг/л $K_2Cr_2O_7$, наступает в течение 18 ч, сорбционная емкость достигает 1,49 мг-экв/г, при этом время полу-сорбции составляет не более двух часов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлена возможность высокой степени очистки сточных вод гальванического производства, содержащих низкоконцентрированные растворы бихромат-ионов, композиционными сорбентами с активным ПАН поверхностным слоем. Наилучшие результаты были получены при использовании резиновой крошки в качестве инертной матрицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гетерогенный сорбент на основе полианилина / А.В. Орлов [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2001. - Т.43. № 5. - С. 890 – 895.
2. Пат. 2141377 РФ, МПК В01J20/26, В01J20/30. Гетерогенный комплексообразующий сорбент / Орлов А. В., Соколов А. Е., Карпачева Г. П. – Заявл. 25.12.1998; опубл. 20.11.1999, Бюл. №2.
3. Wang J. Anion exchange nature of emeraldine base polyaniline and a revisit of the EB formula / J. Wang // Synthetic metals. -2002.-V.132.-P.49 – 52.
4. Колечко, М. В. Свойства композитных материалов на основе перфторированных функциональных полимеров и полианилина / М. В. Колечко, С. А. Шкирская, Н. П. Березина // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т. 11. – Вып. 5. – С. 663–672.
5. Пат. 2596256 РФ, МПК В01J20/32, С08G73/02. Способ получения сорбента бихромат-иона / Тужиков О. И.,

Тужиков О. О., Хохлова Т. В., Орлова С. А.; ВолгГТУ. – Заявл. 24.06.2015; опубл. 10.09.2016, Бюл. №25.

6. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации бихромат-иона в природной и сточной воде фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. ПНД Ф 14.1: 2.52 – 96. – М: Минприроды РФ, 1996. – 15 с.

7. Кобрянский, В. М. Изучение механизма реакции конденсации анилина на примере получения водорастворимого полимера / В. М. Кобрянский, С. А. Арнаутков, М. В. Мотякин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1995. – Т. 37, № 1. – С. 35–38.

8. X-ray structure of polyaniline / Pouget J.P. [et al.] // Macromolecules. - 1991. - V.24. №3. - P.779.

REFERENCES

1. Heterogeneous sorbent based on polyaniline / A.V. Orlov [et al.] // High Molecular Compounds. Series A.-2001. - Vol. 43. № 5. - P. 890-895.

2. Pat. 2141377 RF, IPC B01J20/26, B01J20/30. Heterogeneous complex-forming sorbent / A.V. Orlov, A. E. Sokolov, G. P. Karpacheva. - Decl.25.12.1998; publ.20.11.1999, Bul.№. 2.

3. Wang J. Anion exchange nature of emeraldine base polyaniline and a revisit of the EB formula / J. Wang // Synthetic metals.-2002.-V.132.-P.49 – 52.

4. Kolechko M.V. Properties of composite materials based on perfluorinated functional polymers and polyaniline / M.V Kolechko, S.A. Shkirskaya, N.P. Berezina // Sorption and chromatographic processes.- 2011. - Vol. 11. Rel.5.- P. 663-672.

5. Pat. 2596256 RF, IPC B01J20/32, C08G73/02. Method for obtaining the bichromate ion sorbent / O. I. Tuzhikov, O. O. Tuzhikov, T. V. Khokhlova, S. A. Orlova; Volgstu. - Decl.24.06.2015; publ.10.09.2016, Bul.№. 25.

6. Quantitative chemical analysis of water. Method for measuring the mass concentration of bichromate ion in natural and waste water using the photometric method with diphenylcarbazide. PND F 14.1: 2.52-96. - M: Ministry of natural resources of the Russian Federation, 1996. - 15 p.

7. Kobryanskii V. M. Studying the mechanism of aniline condensation reaction by the example of obtaining a water-soluble polymer / V. M. Kobryanskii, S. A. Arnautov, M. V. Motyakin // High Molecular Compounds. Series A.- 1995. - Vol. 37, №1. - P. 35-38.

8. X-ray structure of polyaniline / Pouget J.P. [et al.] // Macromolecules. - 1991. - V.24. №3. - P.779.

S. A. Orlova, O. O. Tuzhikov, T. V. Khokhlova, O. I. Tuzhikov

STUDY OF THE POSSIBILITY OF EXTRACTION OF CHROMIUM IONS BY COMPOSITE SORBENTS

Volgograd State Technical University

Abstract. As a result of oxidative dehydropolycondensation of aniline on the surface of polymer materials, effective composite sorbents were obtained that can absorb bichromate ions from solutions. The optimal content of polyaniline was determined, which allows achieving the specific sorption capacity of composite structures of 1.49 mg-EQ/g and the degree of extraction of highly toxic chromium of 99.74 %. The developed composite sorbents have high kinetic parameters and can successfully solve the problems of treatment of waste water solutions of galvanic production.

Keywords: polyaniline, composite sorbent, bichromate ions, degree of extraction, sorption capacity

УДК 547.538.141: 544.18

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-38-48

В. А. Бабкин¹, Д. С. Андреев¹, А. В. Игнатов¹, А. Н. Либеровская¹, В. С. Белоусова², Е. С. Титова^{3,4}, А. Р. Денисюк⁴, А. И. Рахимов³, В. Т. Фомичев⁵, М. И. Арцис⁶, М. Н. Киселева¹, Г. Е. Заиков⁶

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ *n*-МЕТИЛСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНОГО КАТАЛИЗАТОРА ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ – СОЛЯНАЯ КИСЛОТА В ТОЛУОЛЕ МЕТОДОМ *AB INITIO*

¹Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет)

³Волгоградский государственный технический университет

⁴Волгоградский государственный медицинский университет Минздрава России

⁵Институт архитектуры и строительства Волгоградского государственного технического университета

⁶Институт биохимической физики, РАН

E-mail: titova051@rambler.ru

Впервые выполнено квантово-химическое изучение механизма инициирования мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора хлорид алюминия – соляная кислота в толуоле стехиометрического состава 1:1:1 методом *ab initio* с координатой реакции R_{C1-H20}. Реакция носит экзотермический характер. При этом энергия активации реакции равна 14 кДж/моль, а тепловой эффект – 110 кДж/моль.

Ключевые слова: *n*-метилстирол, механизм инициирования, катализатор хлорид алюминия – соляная кислота, толуол, тепловой эффект реакции, метод *ab initio*

© Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов А. В., Либеровская А. Н., Белоусова В. С., Титова Е. С., Денисюк А. Р., Рахимов А. И., Фомичев В. Т., Арцис М. И., Киселева М. Н., Заиков Г. Е., 2020.

ВВЕДЕНИЕ

Механизмы элементарных актов катионной полимеризации *n*-метилстирола (иницирование – рост – обрыв) в присутствии комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ являются одними из важнейших фундаментальных проблем в полимеризации этого мономера [1–2]. Целью настоящей работы является исследование первой стадии – инициирования *n*-метилстирола в присутствии этого комплексного катализатора в толуоле, который часто используется на практике в качестве индифферентного растворителя [1], путем расчета реакции взаимодействия мономера и инициатора вдоль координаты $R_{\text{C1-H20}}$ в газовой фазе (в рамках молекулярной модели).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Изучался механизм инициирования мономера катионной полимеризации *n*-метилстирола в присутствии комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ в толуоле стехиометрического состава 1:1:1. В качестве координаты реакции было выбрано расстояние между атомами C(1) и H(20). Расчет выполнялся квантовохимическим методом *ab initio* RHF/6-311G** [3] с оптимизацией геометрии по всем параметрам градиентным методом, встроенным в программу Firefly [4], основанную на исходном коде GAMESS [5, 7]. Метод был выбран в связи

с тем, что он достаточно точно позволяет рассчитывать энергетические барьеры реакции и активные центры [5]. Расчеты выполнялись в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в рамках молекулярной модели. Механизм инициирования *n*-метилстирола выполнялся по методике, достаточно подробно описанной в работе [6] и использовавшейся в работах [7–8]. Для визуального представления молекулы использовалась программа MacMolPlt [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Изменение длин связей вдоль пути реакции, валентных углов, зарядов на атомах молекулярной системы в процессе взаимодействия *n*-метилстирола с катализатором $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ в толуоле стехиометрического состава 1:1:1 представлены в табл. 1-3.

На рис. 1 представлено геометрическое и электронное строение исходной модели *n*-метилстирола. На рис. 2 показана структура, образующаяся после взаимодействия катализатора с *n*-метилстиролом; на рис. 3 – энергетический профиль изучаемой реакции. На рис. 4 представлено изменение зарядов на атомах, непосредственно участвовавших во взаимодействии комплексного катализатора $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$ с *n*-метилстиролом.

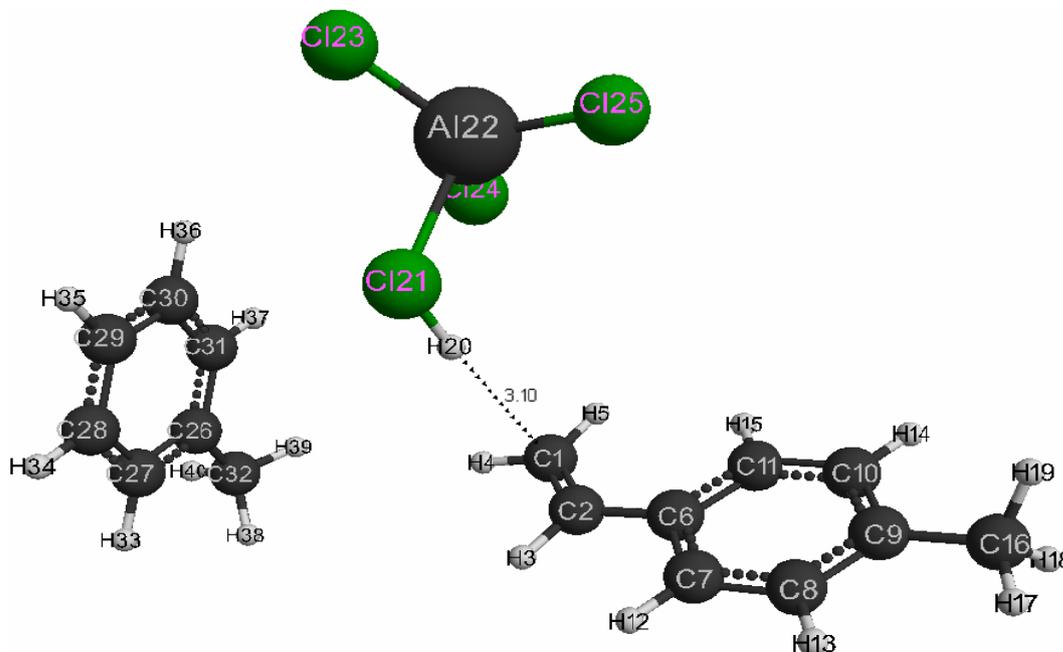


Рис. 1. Структура исходной модели смеси комплексного катализатора $\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1

Реакцию можно разделить на три стадии: первая – стадия координации (ступени 1–10,

рис. 3), вторая – стадия разрыва π -связи мономера (ступени 11–17) и третья – стадия образо-

вания активного центра (АЦ) (ступени 18-21). Атомы C(1), C(2), H(20), Cl(21) и Al(23), непосредственно участвуют в реакции инициирования. Проанализируем изменение зарядов на этих атомах на всем пути взаимодействия *n*-метилстирола и катализатора AlCl₃-HCl. На первой стадии заряд на атоме C(1) меняется с -0,214 до -0,299; на атоме C(2) – с -0,134 до

-0,136; на атоме H(20) – с 0,203 до 0,225; на атоме Cl(21) – с -0,065 до -0,079; на атоме Al(22) – с 0,922 до 0,914.

На стадии разрыва π -связи мономера заряд на атоме C(1) меняется с -0,322 до -0,331; на атоме C(2) – с -0,124 до -0,027; на атоме H(20) – с 0,231 до 0,256; на атоме Cl(21) – с -0,087 до -0,300; на атоме Al(22) – с 0,914 до 0,923.

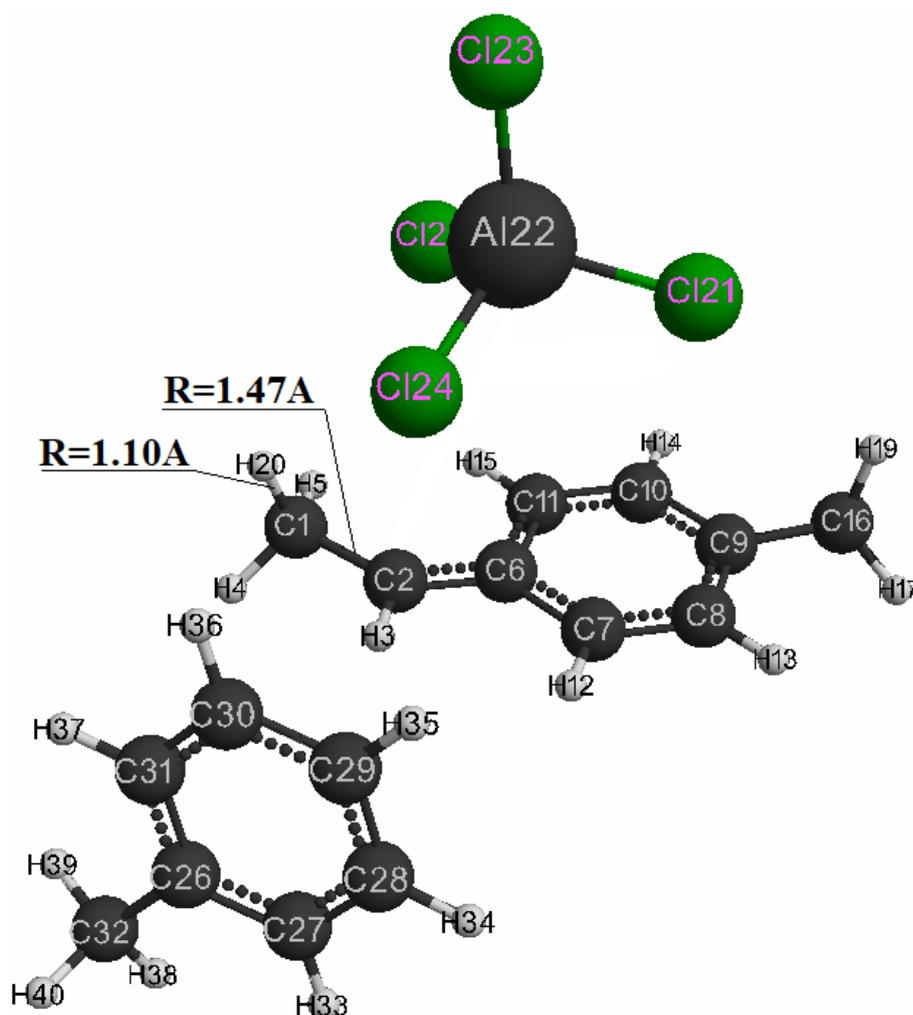


Рис. 2. Структура после взаимодействия комплексного катализатора HCl·AlCl₃ с *n*-метилстиролом в толуоле. Стехиометрический состав смеси 1:1:1

На стадии формирования конечного продукта заряд на атоме C(1) меняется с -0,281 до -0,230; на атоме C(2) – с 0,038 до 0,076; на атоме H(20) – с 0,221 до 0,192; на атоме Cl(21) – с -0,446 до -0,488; на атоме Al(22) – с 0,948 до 0,969.

В процессе реакции происходит одновременный разрыв связей Cl(21)-H(20) и превращение C(1)-C(2) π -связи (двойной) в σ -связь (одинарную) и формирование новой связи – C(1)-

H(20) и противоиона [AlCl₃·Cl]⁻ (рис. 2). При этом энергия активации реакции равна 14 кДж/моль, а тепловой эффект равен – 110 кДж/моль. Изменение зарядов на атомах, поведение фрагментов реакции, разрывы и формирование новых связей свидетельствуют о том, что реакция представляет собой обычное акцептирование протона из комплексного катализатора AlCl₃-HCl и присоединение его к наиболее гидрогенизированному атому углерода C(1).

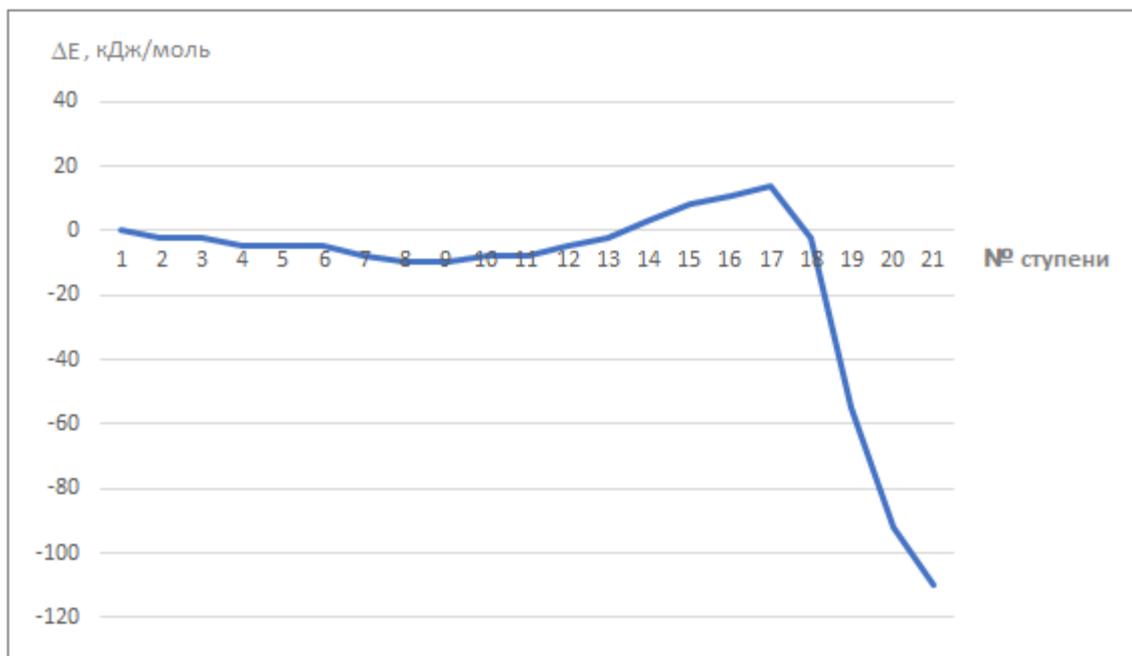


Рис. 3. Изменение общей энергии (ΔE) на 1–21 – ступени взаимодействия

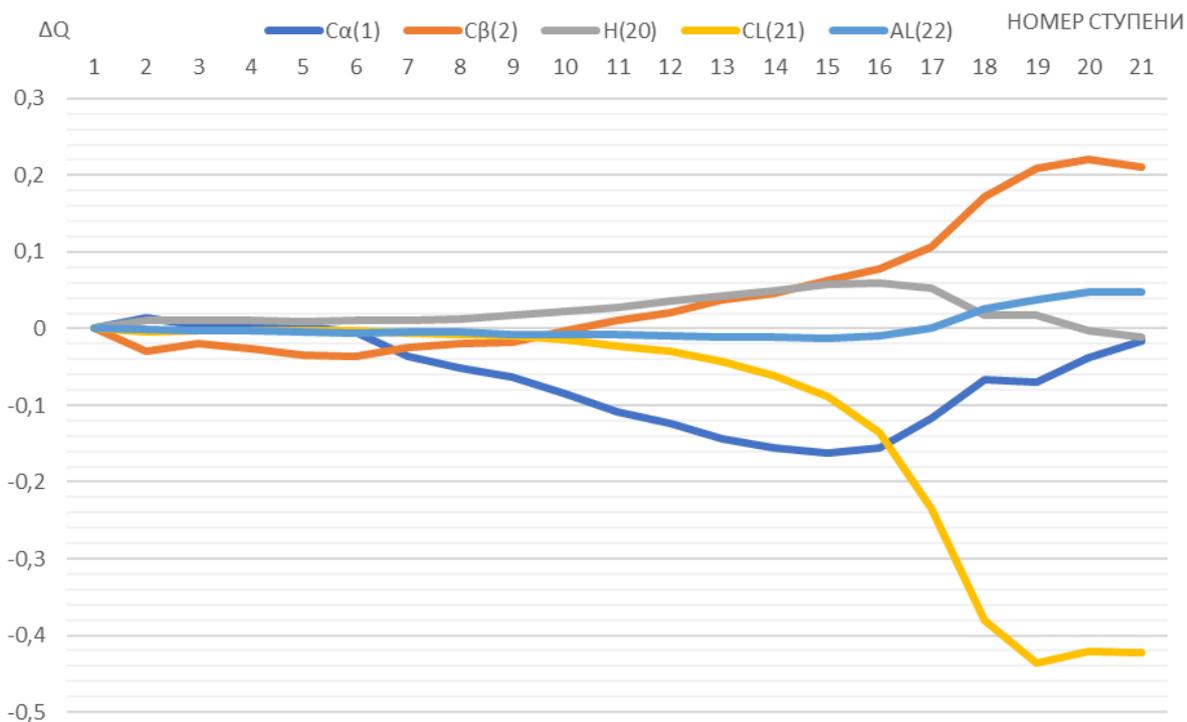


Рис. 4. Изменение зарядов на некоторых атомах вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HCl$ с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1

Таблица 3

**Изменение зарядов вдоль пути реакции взаимодействия комплексного катализатора $AlCl_3-HCl$
с *n*-метилстиролом в толуоле стехиометрического состава 1:1:1**

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C(1)	-0,214	-0,200	-0,210	-0,212	-0,212	-0,219	-0,250	-0,265	-0,277	-0,299
C(2)	-0,134	-0,164	-0,154	-0,160	-0,169	-0,170	-0,159	-0,154	-0,151	-0,136
H(3)	0,100	0,101	0,100	0,102	0,104	0,105	0,116	0,117	0,119	0,120
H(4)	0,127	0,133	0,135	0,136	0,140	0,142	0,151	0,154	0,157	0,161
H(5)	0,117	0,117	0,120	0,121	0,124	0,126	0,127	0,132	0,135	0,140
C(6)	-0,072	-0,064	-0,072	-0,070	-0,070	-0,069	-0,074	-0,075	-0,076	-0,080
C(7)	-0,060	-0,059	-0,056	-0,056	-0,054	-0,053	-0,053	-0,051	-0,050	-0,048
C(8)	-0,081	-0,082	-0,082	-0,081	-0,081	-0,081	-0,082	-0,083	-0,083	-0,083
C(9)	-0,123	-0,125	-0,124	-0,124	-0,123	-0,123	-0,121	-0,120	-0,120	-0,119
C(10)	-0,082	-0,078	-0,078	-0,078	-0,079	-0,079	-0,086	-0,086	-0,087	-0,086
C(11)	-0,058	-0,070	-0,066	-0,066	-0,062	-0,060	-0,055	-0,055	-0,053	-0,051
H(12)	0,088	0,089	0,089	0,089	0,090	0,090	0,090	0,090	0,091	0,091
H(13)	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,089	0,089	0,089	0,089	0,090
H(14)	0,090	0,094	0,094	0,094	0,094	0,094	0,092	0,093	0,094	0,094
H(15)	0,096	0,101	0,100	0,100	0,101	0,101	0,107	0,111	0,112	0,112
C(16)	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177	-0,177
H(17)	0,095	0,094	0,094	0,095	0,095	0,095	0,095	0,096	0,096	0,096
H(18)	0,108	0,108	0,108	0,108	0,110	0,110	0,111	0,112	0,112	0,112
H(19)	0,112	0,113	0,114	0,114	0,113	0,113	0,111	0,111	0,111	0,112
H(20)	0,203	0,213	0,213	0,213	0,212	0,213	0,213	0,216	0,220	0,225
CL(21)	-0,065	-0,069	-0,068	-0,067	-0,068	-0,067	-0,071	-0,073	-0,075	-0,079
AL(22)	0,922	0,921	0,919	0,919	0,918	0,916	0,918	0,918	0,915	0,914
CL(23)	-0,359	-0,357	-0,358	-0,359	-0,360	-0,361	-0,358	-0,358	-0,360	-0,361
CL(24)	-0,372	-0,376	-0,378	-0,379	-0,378	-0,379	-0,372	-0,373	-0,374	-0,376
CL(25)	-0,350	-0,357	-0,356	-0,358	-0,359	-0,360	-0,373	-0,376	-0,379	-0,381
C(26)	-0,129	-0,130	-0,131	-0,131	-0,132	-0,132	-0,124	-0,126	-0,127	-0,127
C(27)	-0,096	-0,097	-0,097	-0,098	-0,098	-0,099	-0,098	-0,100	-0,101	-0,102
C(28)	-0,087	-0,087	-0,087	-0,087	-0,088	-0,088	-0,087	-0,088	-0,088	-0,088
C(29)	-0,111	-0,115	-0,114	-0,113	-0,111	-0,110	-0,115	-0,116	-0,115	-0,114
C(30)	-0,091	-0,095	-0,094	-0,094	-0,090	-0,090	-0,092	-0,087	-0,086	-0,086
C(31)	-0,096	-0,094	-0,094	-0,094	-0,092	-0,093	-0,109	-0,103	-0,104	-0,104
C(32)	-0,178	-0,181	-0,181	-0,181	-0,181	-0,181	-0,176	-0,176	-0,176	-0,176
H(33)	0,086	0,088	0,088	0,088	0,088	0,088	0,089	0,089	0,089	0,089
H(34)	0,095	0,097	0,097	0,097	0,096	0,096	0,097	0,097	0,097	0,096
H(35)	0,098	0,100	0,100	0,100	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098	0,098
H(36)	0,109	0,111	0,110	0,110	0,108	0,108	0,113	0,109	0,109	0,109
H(37)	0,094	0,095	0,095	0,095	0,096	0,096	0,099	0,099	0,099	0,100
H(38)	0,096	0,097	0,097	0,097	0,096	0,096	0,101	0,099	0,099	0,098
H(39)	0,098	0,098	0,099	0,098	0,100	0,100	0,098	0,100	0,100	0,100
H(40)	0,114	0,117	0,117	0,117	0,116	0,116	0,115	0,115	0,116	0,116

Окончание табл. 3

Атом	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
C(1)	-0,322	-0,338	-0,357	-0,369	-0,377	-0,369	-0,331	-0,281	-0,283	-0,252	-0,230
C(2)	-0,124	-0,113	-0,096	-0,088	-0,071	-0,056	-0,027	0,038	0,075	0,086	0,076
H(3)	0,123	0,125	0,127	0,133	0,140	0,148	0,175	0,196	0,224	0,220	0,223
H(4)	0,167	0,170	0,174	0,180	0,184	0,189	0,194	0,196	0,145	0,139	0,132
H(5)	0,144	0,149	0,154	0,160	0,164	0,172	0,178	0,186	0,137	0,134	0,127
C(6)	-0,084	-0,088	-0,094	-0,099	-0,106	-0,117	-0,135	-0,161	-0,190	-0,203	-0,203
C(7)	-0,046	-0,044	-0,041	-0,039	-0,034	-0,028	-0,018	0,009	0,059	0,062	0,060
C(8)	-0,083	-0,084	-0,084	-0,085	-0,086	-0,088	-0,091	-0,099	-0,108	-0,112	-0,113
C(9)	-0,118	-0,117	-0,116	-0,114	-0,111	-0,106	-0,098	-0,077	-0,035	-0,013	-0,010
C(10)	-0,087	-0,087	-0,087	-0,088	-0,089	-0,091	-0,093	-0,104	-0,105	-0,101	-0,101
C(11)	-0,048	-0,046	-0,043	-0,040	-0,034	-0,026	-0,007	0,026	0,068	0,061	0,063
H(12)	0,092	0,093	0,094	0,095	0,096	0,099	0,104	0,114	0,141	0,139	0,141
H(13)	0,090	0,091	0,092	0,092	0,094	0,096	0,100	0,108	0,114	0,114	0,114
H(14)	0,095	0,096	0,096	0,097	0,099	0,102	0,106	0,116	0,119	0,118	0,119
H(15)	0,113	0,114	0,114	0,117	0,117	0,124	0,129	0,152	0,145	0,140	0,140
C(16)	-0,177	-0,177	-0,178	-0,178	-0,178	-0,179	-0,180	-0,183	-0,190	-0,191	-0,191
H(17)	0,096	0,097	0,097	0,098	0,099	0,100	0,102	0,108	0,115	0,115	0,116
H(18)	0,112	0,112	0,113	0,113	0,114	0,116	0,118	0,125	0,128	0,120	0,118
H(19)	0,113	0,114	0,115	0,116	0,117	0,120	0,125	0,134	0,152	0,168	0,171
H(20)	0,231	0,239	0,246	0,253	0,260	0,263	0,256	0,221	0,220	0,200	0,192
CL(21)	-0,087	-0,095	-0,108	-0,127	-0,154	-0,201	-0,300	-0,446	-0,501	-0,486	-0,488
AL(22)	0,914	0,912	0,911	0,911	0,910	0,913	0,923	0,948	0,960	0,969	0,969
CL(23)	-0,361	-0,363	-0,365	-0,366	-0,370	-0,375	-0,385	-0,403	-0,418	-0,418	-0,418
CL(24)	-0,380	-0,382	-0,385	-0,390	-0,396	-0,404	-0,425	-0,461	-0,483	-0,515	-0,514
CL(25)	-0,382	-0,385	-0,388	-0,393	-0,399	-0,411	-0,433	-0,477	-0,502	-0,502	-0,502
C(26)	-0,126	-0,126	-0,127	-0,125	-0,124	-0,125	-0,123	-0,126	-0,123	-0,121	-0,121
C(27)	-0,102	-0,102	-0,103	-0,103	-0,104	-0,104	-0,099	-0,099	-0,117	-0,102	-0,104
C(28)	-0,089	-0,090	-0,090	-0,092	-0,094	-0,096	-0,102	-0,105	-0,105	-0,094	-0,096
C(29)	-0,115	-0,114	-0,114	-0,114	-0,115	-0,116	-0,130	-0,139	-0,130	-0,137	-0,135
C(30)	-0,087	-0,086	-0,085	-0,084	-0,084	-0,082	-0,082	-0,086	-0,089	-0,095	-0,094
C(31)	-0,105	-0,106	-0,106	-0,108	-0,111	-0,112	-0,118	-0,122	-0,130	-0,117	-0,119
C(32)	-0,176	-0,176	-0,175	-0,175	-0,175	-0,174	-0,174	-0,173	-0,170	-0,172	-0,172
H(33)	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,089	0,090	0,091	0,091	0,091	0,091
H(34)	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,098	0,099	0,102	0,101	0,102
H(35)	0,098	0,098	0,099	0,099	0,100	0,100	0,102	0,106	0,123	0,119	0,120
H(36)	0,109	0,109	0,109	0,109	0,112	0,113	0,120	0,132	0,146	0,127	0,127
H(37)	0,101	0,102	0,102	0,103	0,104	0,106	0,109	0,116	0,100	0,096	0,096
H(38)	0,099	0,099	0,098	0,098	0,097	0,097	0,096	0,096	0,096	0,097	0,097
H(39)	0,100	0,100	0,101	0,102	0,102	0,102	0,104	0,105	0,097	0,097	0,097
H(40)	0,116	0,116	0,116	0,116	0,116	0,117	0,118	0,120	0,122	0,120	0,121

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Quantum Chemical aspects of the Cationic Polymerization of the olefins/ V. A. Babkin [and others] // New York, USA, 1997. – 138 p.
2. Кеннеди, Дж. Катионная полимеризация олефинов / Дж. Кеннеди. – Изд-во «Мир»: М., 1978. – 431 с.
3. Цирельсон, В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В. Г. Цирельсон. – М.: Изд-во Бином, 2010. – 422 с.
4. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // –2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. / M.W. Schmidt [and others] // J.Comput.Chem. – 1993. –Vol.14, – P.1347-1363.
6. Potential Energy Surface of Interaction between Ethriolbicyclophosphite and Acetyl Chloride (Second Stage) / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2018. – Vol. 41, №2. – P. 231-239.
7. On the Mechanism of Cationic Polymerisation of P-Isopropylstyrene in the Presence of a Complex Catalyst Boron Fluoride-Water/ V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2019. – Vol. 42, №1. – P. 56-62.
8. Квантово-химическое изучение механизма протонирования 2,3,4,5-гераметилстирола методом AB INITIO / В. А. Бабкин [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 228). – С. 22–28.
9. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. / B.M. Bode, M.S. Gordon // Journal of Molecular Graphics. –1998. –№16. – P. 133-138.

REFERENCES

1. Kennedy, J. Cationic polymerization of olefins / J. Kennedy. – “Mir” Publishing House, Moscow, 1978. – 431 p.
2. Cirelson V.G. Quantum Chemistry. Molecules, molecular systems and solids./ V.G. Cirelson. – M., publishing house «Binom», 2010. – 496 p.
3. Granovsky, A.A. Firefly version 8 / A. A. Granovsky // –2013. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. General Atomic and Molecular Electronic Structure System. / M.W. Schmidt [and others] // J.Comput.Chem. – 1993. –Vol.14, –P.1347-1363.
5. Potential Energy Surface of Interaction between Ethriolbicyclophosphite and Acetyl Chloride (Second Stage) / V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2018. – Vol. 41, №2. – P. 231-239.
6. On the Mechanism of Cationic Polymerisation of P-Isopropylstyrene in the Presence of a Complex Catalyst Boron Fluoride-Water/ V. A. Babkin [and others] // Oxidation Communications. – 2019. – Vol. 42, №1. – P. 56-62.
7. Quantum-chemical study of the mechanism of protonation 2,3,4,5-tetramethylstyrene by method AB INITIO / V. A. Babkin [and others] // Izvestia Vstu: interuniversity collection of scientific articles /Vstu. - Volgograd, 2019. - №5. - P. 22-28. - (Series: "Chemistry and Technology of Organoelement Monomers and Polymer Materials "; Vol. 228).
8. Bode, B.M. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. / B.M. Bode, M.S. Gordon // Journal of Molecular Graphics. –1998. –№16. – P. 133-138.

V. A. Babkin¹, D. S. Andreev¹, A. V. Ignatov¹, A. N. Liberovskaya¹, V. S. Belousova²,
E. S. Titova^{3,4}, A. R. Denisyuk⁴, A. I. Rakhimov³, V. T. Fomichev⁵, M. I. Arcis⁶,
M. N. Kiseleva¹, G. E. Zaikov⁶

STUDY OF THE MECHANISM OF CATION POLYMERIZATION
n-METHYLSTYROL IN THE PRESENCE OF AN INTEGRATED CATALYST
ALUMINUM CHLORIDE - HYDROCHLORIC ACID IN TOLUENE BY AB INITIO METHOD

¹ Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

² I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (Sechenov University)

³ Volgograd State Technical University

⁴ Volgograd State Medical University

⁵ Institute of Architecture and Construction of Volgograd State Technical University

⁶ Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences

Abstract. For the first time, a quantum-chemical study of the mechanism of initiation of the cationic polymerization monomer of *p*-methylstyrene in the presence of a complex catalyst of aluminum chloride – hydrochloric acid in toluene with a stoichiometric composition of 1:1:1 by the ab initio method with the reaction coordinate R_{C1-H20} was performed. The reaction is exothermic. The activation energy of the reaction is 14 kJ/mol, and the thermal effect is -110 kJ/mol.

Keywords: *p*-methylstyrene, initiation mechanism, aluminum chloride – hydrochloric acid catalyst, toluene, thermal reaction effect, ab initio method.

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-49-54

*А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Е. П. Апевалина, Е. А. Мартынова, А. О. Вдовина***НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ
СЕРНЫХ ПАСТ В ЛАКТАМСОДЕРЖАЮЩЕМ РАСПЛАВЕ****Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматриваются технологические особенности получения серных паст в лактамсодержащем расплаве, имеющих преимущества по сравнению с применением обычной серы, выражающиеся в улучшении физико-механических свойств вулканизатов на основе ненасыщенных каучуков.

Ключевые слова: серная паста, диспергирование серы, агломераты серы, серная вулканизация, расплав ϵ -капролактама с N-изопропил-N-фенил-п-фенилендиамином (IPPD).

ВВЕДЕНИЕ

В Российской шинной промышленности ограниченное использование природной серы продиктовано прежде всего технологическими проблемами. В первую очередь они проявляются при сборке многослойных изделий, в частности шин [1]. Однако отмечается, что применение в рецептуре резин серных паст, например, получаемых предварительным смешением серы с вазелиновым маслом или парафином в смеси-теле, позволяет решить некоторые технологические проблемы.

В работах [2, 3], направленных на исследование эвтектических расплавов ингредиентов резин, выполняющих функции противостарителей отмечалось, что одной из особенностей эвтектических расплавов с производными п-фенилендиамина в частности, с N-изопропил-N-фенил- п-фенилендиамином (IPPD), является проявление свойств поверхностно-активных веществ.

Как показали исследования, эти свойства могут быть использованы при изготовлении серных паст. Пасты с применением в качестве дисперсионной среды указанных выше расплавов при концентрации серы свыше 40 % становятся достаточно седиментационно устойчивыми. Преимущества серных паст по сравнению с применением обычной серы выражаются в улучшении физико-механических свойств вулканизатов на основе ненасыщенных каучуков. Причем прослеживается определенная корреляция между структурой серы в пасте и свойствами вулканизатов. В свою очередь структура серы зависит от месторождения углеродородов, при добыче которых и их крекинге образуется «газовая» сера.

Целью данного исследования являлось изучение технологических особенностей получения паст серы различного происхождения в эвтектических расплавах ϵ -капролактама с IPPD и изучение влияния данной композиции на физико-механические свойства резин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления серных паст использовались газовая сера производств ООО «Каспийгаз» (ГОСТ 127.4-93) и ЗАО «Сера» – Оренбургская сера (ГОСТ 127.4-93). Эти серы с одинаковой сортностью – 9990, тем не менее, как будет указано ниже, проблемы возникают как в технологическом процессе приготовления паст, так и проявляются во влиянии на свойства резин. Дисперсионной средой в серных пастах являлся эвтектический расплав ϵ -капролактама с IPPD при соотношении, мас. %: 50:50. В качестве вещества, способствующего снижению вязкости паст, использовался микросуспензионный ПВХ, производства ООО «РусВинил» марки 367 NF. Состав серных паст, % масс.: серы – 49,50; эвтектического расплава – 49,50; ПВХ – 1,00. Серные пасты апробировались в резиновых смесях на основе каучука СКИ-3, содержащих на 100,00 масс. ч. каучука маточной смеси, масс. ч.: альтакса – 0,60; дифенилгаунидина – 3,00; стеарина – 1,00; оксида цинка 5,00. Из маточной смеси было приготовлено три состава. Состав № 1 – антиоксиданта (IPPD) – 1,00, серы – 1,00. Состав № 2 – серной пасты с серой ООО «Каспийгаз» (шифр К-1 в табл. 1) – 2,02. Состав № 3 – серной пасты с оренбургской серой (О-1) – 2,02. Следует отметить, что количество серы в серных пастах такое же, как и в контрольной смеси, т. е. 1,00 масс. ч. каучука смеси состава № 1.

В лабораторных условиях приготовление серных паст, как и определение их вязкости, осуществлялась при комнатной температуре, в пастомешалке, собранной из фарфорового реактора, емкостью 250 мл, с лопастной фторопластовой мешалкой со скоростью вращения 40–60 об/мин.

Фотографии частиц серы были получены после того, как на бумажные фильтры диаметром 8 мм, помещенные в воронки Бюхнера, выливались ацетоновые суспензии серы. Каждая суспензия – это проба объемом 10 мл с концентрацией 0,01 % масс. Высушенные фильтры, с осевшими на них частицами серы, просматривались под микроскопом МБИ-6, при 16-кратном увеличении. После чего наиболее характерные участки препаратов фотографировались. Прессование серы осуществлялось через сито с размером ячеек 250 мкм. За процессом диспергирования серы следили по изменению вязкости пасты на вискозиметре Брукфильда PRO-II.

Резиновые смеси готовились в резиносмесителе Vrabender. Вулканизация резин осуществлялась в режиме 155 °С x 15 мин. Физико-механические показатели резин определялись по ГОСТ 270-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из приведенных в табл. 1 данных, свидетельствующих об увеличении прочностных показателей вулканизатов из смесей составов 2 и 3, следует, что оптимальная плотность и регулярность сетки пространственных связей достигается с использованием серных паст. Однако нельзя не отметить, что влияние исследуемых серных паст, полученных при одних и тех же технологических режимах и параметрах, неодинаково на свойства вулканизатов. Так, можно наблюдать тенденцию к небольшому снижению показателей вулканизатов, полученных с использованием пасты с серой оренбургского газового месторождения. Ее частицы, как показано на рис. 1, в, хотя, примерно тех же размеров, как и частицы каспийской серы (рис. 1, б), но не утрачивают способность к агломерации, примерно такой же, как показано на фото рис. 1, а.

Эти обстоятельства и предопределили необходимость проведения исследований, направленных на решение проблем, возникающих при производстве серных паст.

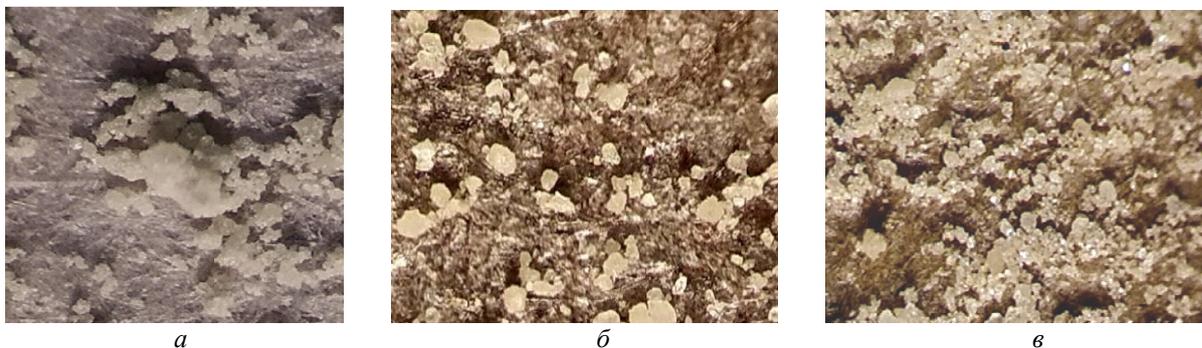


Рис. 1. Фотографии серы в поле зрения микроскопа МБИ-6:
а – сера ООО «Каспийгаз»; б – серная паста с серой ООО «Каспийгаз»; в – серная паста с оренбургской серой

Таблица 1

Физико-механические показатели вулканизатов на основе каучука СКИ-3

Показатели	Вулканизирующий агент в составе резиновой смеси		
	Состав № 1 сера ООО «Каспийгаз»	Состав № 2 серная паста К-1	Состав № 3 серная паста О-1
Условная прочность при 300 % удлинении, МПа	4,0	4,6	4,2
Условная прочность при растяжении, МПа	18,6	22,5	20,1
Относительное удлинение при разрыве, %	610	715	640

Примечание. Составы приведены в экспериментальной части.

За процессом диспергирования серы следили по изменению вязкости пасты. Следует отметить, что на такой параметр дисперсной фазы, как размер частиц, а также на склонность их к агломерации и, как следствие этого, возникающие проблемы в технологическом процессе приготовления паст, оказывают влияние как месторождение газа, из которого получают газовую серу, так и непосредственно способ ее выделения из сероводорода. В России используется в основном газовая сера двух месторождений – прикаспийского и оренбургского. В сравнительно небольших количествах используется также украинская – так называемая комовая молотая сера.

При просеивании серы через сито 250 мкм наибольшей способностью к агломерации обладает оренбургская сера. Ее навеска в 10 г на этом сите оставляет при просеве около 40 % агломератов. Разрушение единичных агломератов происходит (рис. 2, б) под действием нагрузки, прикладываемой с помощью гири 50 гр. В то же время сера ООО «Каспий Газ» оставляет на том же сите только 10 % агломератов, а их разрушение наступает с использованием 20-граммовой гири. Результаты анализа «украинской» серы занимают промежуточные значения: остаток на сите – около 25 %, а их разрушение – с использованием 30-граммовой гири. Вполне возможно, что агломераты «оренбургской» серы в обкладочных или промазочных резиновых смесях с относительно большой пластичностью разрушаются не полностью, поэтому и остаются в виде визуально видимых в каландрованных резиновых смесях включений, что в таком случае естественно ограничивает использование этой серы.

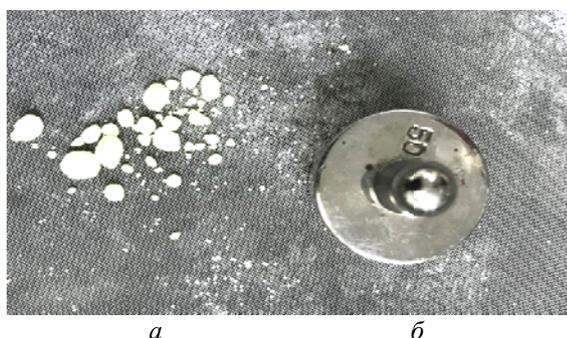


Рис. 2. Фото сита 250 мкм при просеве «оренбургской» серы: а – агломераты серы; б – гиря 50 гр на единичном агломерате

Находясь в движущейся дисперсионной среде, агломераты серы способны разрушаться до определенных размеров, оставаясь достаточно

крупными. Это следует из того, что дисперсионная среда обладает относительно небольшой вязкостью. Нельзя исключить разрушение агломератов между стенкой и лопастью мешалки. Но в целом процесс приготовления гомогенной пасты непроизводительно затягивается, если не принять дополнительные механические или физические методы смешения.

Исследования показали, что диспергирование серы, являющейся дисперсной фазой в пасте, с дисперсионной средой в виде эвтектического расплава ϵ -капролактама – IPPD в определенной степени улучшается поливинилхлоридом (ПВХ). При этом дисперсионная среда, в которой сера представлена дисперсной фазой, оказывает самостоятельное пластифицирующее действие на ПВХ. Подчеркнуть эту особенность дисперсионной среды необходимо, так как в ранее опубликованных авторами работах [4,5] пластифицирующее действие дисперсионной среды – расплава ϵ -капролактама-IPPD, оценивалось совместно с типичными пластификаторами для ПВХ, в частности, с дибутилфталатом (ДФФ). Известно [6], что пластифицирующее действие ДБФ, впрочем, и других эфиров фталевой или себациновой кислот, на начальном этапе процесса пластификации сопровождается, при нормальных условиях, образованием пластизолов. Желатинизация – полное проникновение пластификатора в зерна ПВХ и слияние набухших зерен, может происходить длительное время как при нормальных условиях, так и относительно кратковременно, при повышенных температурах. Практически то же самое происходит при самостоятельном действии дисперсионной среды – эвтектического расплава ϵ -капролактама – IPPD. Как видно из фото (рис. 3) пластизоли ПВХ, пластифици-



Рис. 3. Пластизоль (а) и его желатинированный продукт (б)

рованные этим расплавом при нормальных условиях могут свободно истекать, а затем при нагревании в течение часа при 100–120 °С превращаться в эластичный продукт с определенными физико-механическими показателями (ФМП). Иллюстрация лопатки (рис. 3, б) подтверждает возможность определения ФМП. При небольших концентрациях ПВХ, менее 10 %, желатинированные продукты смолоподобны.

Как отмечалось выше, процесс диспергирования серы заметно ускоряется даже в случае присутствия в пасте относительно небольшого количества ПВХ (не более 2 %). Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 4. Кривая 1 – зависимость изменения вязкости пасты газовой серы оренбургского месторождения от содержания ПВХ, прежде всего, подтверждает этот факт. Видно, что относительно небольшое содержание ПВХ, не более 2 % масс., способствует практически на порядок снизить вязкость системы в целом.

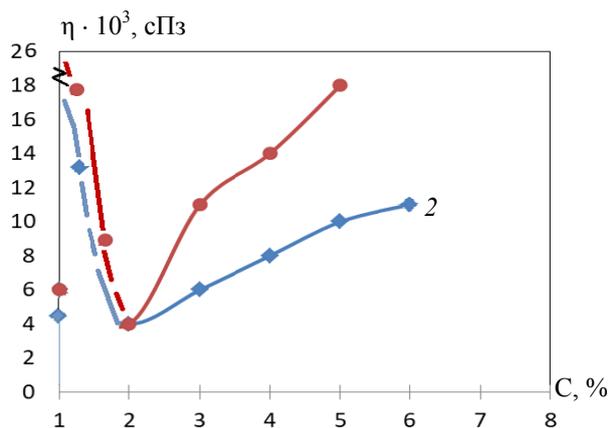


Рис. 4. Изменение вязкости по Брукфильду (η , сПз) от содержания ПВХ (С, %): 1 – паста с оренбургской серой; 2 – паста с серой ООО «Каспийгаз»

Процесс диспергирования серы можно истолковать следующим образом. При загрузке серы или при движении ее объемов, в самом начале процесса приготовления пасты, свободных от дисперсионной среды, на поверхности частиц от трения между собой, могут возникнуть электрические заряды. Разрушенные агломераты поверхностью, свободной от дисперсионной среды, вступают в контакт, причем достаточно прочный, с частицами пластизоли (рис. 5).



Рис. 5. Схема контакта поверхности пластизоли с агломератами серы: 1 – пластизол, 2 – агломераты серы

Приведенная схема вполне вероятна, так как значительное количество полярных групп капролактама, IPPD и непосредственно ПВХ способно организовать на поверхности пластизолой диполи. Далее эти «новообразования», будучи более громоздкими, чем их составляющие, притормаживают в движении и, тем самым, испытывая большое давление среды, продолжают разрушаться. Можно отметить что, мелкие частицы серы, оставшиеся на поверхности пластизоли, приводят к более глубоким процессам седиментации, чем в случае частиц без ПВХ. На рис. 6 это выражается различной толщиной верхнего слоя из дисперсионной среды. При этом седиментационные процессы протекают очень медленно и при необходимости легким перемешиванием пасту можно восстановить.

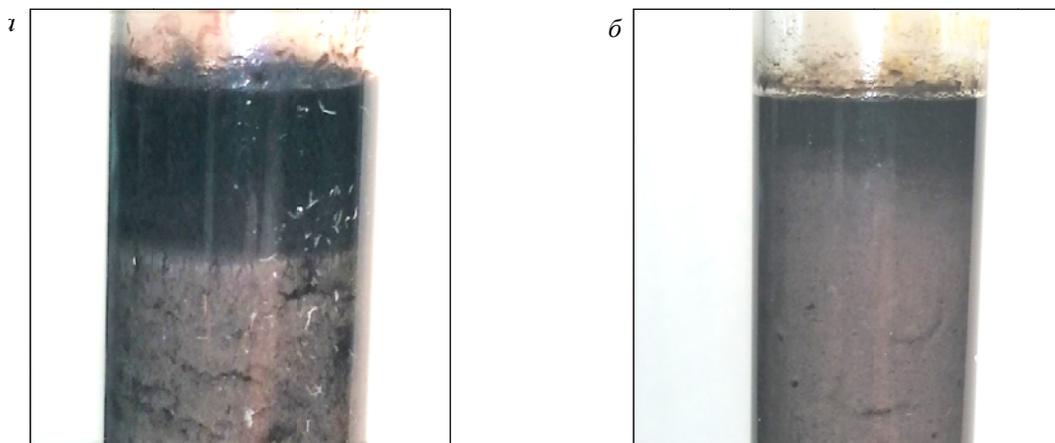


Рис. 6. Серные пасты, помещенные в пробирки: а – паста с оренбургской серой; б – с серой ООО «Каспийгаз»

Эти процессы можно наблюдать и при вращении шпинделя вискозиметра. При опытах с оренбургской серой, характеризующейся значительным количеством агломератов, начальные показатели вязкости пасты с содержанием ПВХ имеют высокие значения (см. табл. 2). Это тот случай, когда шпиндель при вращении испытывает значительные моменты сопротивле-

ния со стороны агломератов серы. Со временем, вязкость, как показано в табл. 2, стремительно падает, в итоге принимая практически постоянные значения. Для паст с серой ООО «Каспийгаз» таких резких изменений вязкости не наблюдается, что еще раз свидетельствует об относительно большей однородности частиц серы по размеру.

Таблица 2

Значения вязкости паст во время вращения шпинделя

Показатель	Вязкость, сПз	
	сразу после погружения шпинделя в пасту	через 5 мин вращения шпинделя
С оренбургской серой	25000	21300
С серой ООО «Каспийгаз»	17000	16000

Примечания: 1. Приведены данные с использованием шпинделя № 6;
2. Определение вязкости начиналось после 2 мин работы пастомешалки.

В производстве серных паст в настоящее время в соответствии с рекомендациями проведенных исследований, можно использовать, как газовую серу ООО «Каспийгаз», так и оренбургскую. Работа лабораторной пастомешалки, приведенной в экспериментальной части, в достаточной степени, имитирует работу производственной установки для приготовления паст. Лабораторная паста с серой ООО «Каспийгаз» и начальной вязкостью около 17000 сПз может принять, как показано на рис. 4 (на ординате отмечено – ♦), вязкость в пределах 6000 сПз уже через 30–40 мин вращения мешалки, причем без добавления ПВХ. Эта вязкость вполне достаточна, чтобы самотеком опорожнить пастомешалку. То же самое можно наблюдать при эксплуатации производственной пастомешалки емкостью около 100 л, изготовленной из нержавеющей стали, с краном диаметром 80 мм в нижней части пастомешалки. Чтобы получить с такой же вязкостью пасту с серой оренбургского месторождения, необходимо вращать мешалку не менее шести часов. На рис. 4 (на ординате отмечено – ●) значения вязкости после весьма длительного приготовления пасты находятся в пределах 5000 сПз. Однако использование в этой пасте 1–2 % ПВХ способно сократить время приготовления готового продукта до 50–60 мин. Для получения готовой пасты с серой ООО «Каспийгаз» при добавлении ПВХ достаточно 15–20 мин.

ВЫВОДЫ

1. Основные технологические особенности приготовления серных паст, соответствуя объектам исследований и анализу полученных данных, прежде всего, обусловлены природой серы. В свою очередь, в определение смыслового понятия – «природа серы», необходимо вкладывать не только ее месторождение, но и, вероятно, технологические приемы выделения серы из газового сырья.

2. Оренбургская газовая сера, как показано выше, в большей степени, чем газовая сера каспийского месторождения, агломерирована. Поэтому длительность процесса приготовления пасты с такой серой непроизводительно увеличивается. Можно еще раз подчеркнуть, что проблема больших затрат решается с использованием ПВХ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мохнаткин, А. М. Сополимеры серы и ненасыщенных соединений - заменители полимерной серы в рецептурах шинных резин: диссертация... кандидата технических наук: 05.17.06. – Казань, 2003.
2. Пучков, А. Ф. Особенности технологии получения лактамсодержащих молекулярных комплексов и комплексных соединений / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова и др. // Промышленное производство и использование эластомеров. – № 1. – 2018. – С. 29–37.
3. Пучков, А. Ф. Свойства расплавов и сплавов ε-капролактама с органическими и неорганическими соединениями / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова и др. // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элемен-

тоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 126–131.

4. Пучков, А. Ф. Некоторые рекомендации по технологии создания дисперсий противостарителей / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко // Каучук и резина. – 2009. – № 5. – С. 21–24.

5. Пучков, А. Ф. Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, В. А. Казначеева // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 24–28.

6. Штаркман, Б. П. Пластификация поливинилхлорида / Б. П. Штаркман. – М.: Химия. – 1975. – 248 с.

REFERENCES

1. Mokhnatkin, A. M. Sopolimery sery i nenasyshchennykh soyedineniy - zameniteli polimernoy sery v retsepturakh shinnykh rezin: dissertatsiya... kandidata tekhnicheskikh nauk: 05.17.06.- Kazan. 2003.

2. Puchkov, A.F. Osobennosti tekhnologii polucheniya

laktamsoderzhashchikh molekulyarnykh kompleksov i kompleksnykh soyedineniy / A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova i dr. // Promyshlennoye proizvodstvo i ispolzovaniye elastomerov. - №1.-2018.-s.29-37.

3. Puchkov, A.F. Svoystva rasplavov i splavov e-kaprolaktama s organicheskimi i neorganicheskimi soyedineniyami / A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova i dr.// Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. - Volgograd. 2016. - № 4 (183). - С. 126-131.

4. Puchkov, A.F. Nekotoryye rekomendatsii po tekhnologii sozdaniya dispersiy protivostariteley/ A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova. V.F. Kablov. S.V. Turenko// Kauchuk i rezina. -2009.-№5.S.-21-24.

5. Puchkov, A.F. Novyy tekhnologicheskiy priyem dlya polucheniya protivostariteley prolongiruyushchego deystviya/ A.F. Puchkov. M.P. Spiridonova. V.F. Kablov. V.A. Kaznacheyeva // Kauchuk i rezina.-2012.-№3. S.-24-28.

6. Shtarkman, B.P. Plastifikatsiya polivinilkhlorida / B.P. Shtarkman // М.: «Химия».- 1975.- 248 с.

A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, E. P. Apevalina, E. A. Martynova, A. O. Vdovina

SOME TECHNOLOGICAL FEATURES OF PRODUCING SULFUR PASTES IN A LACTAM-CONTAINING MELT

Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. The article considers the technological features of obtaining sulfur pastes that have advantages over the use of conventional sulfur, which are expressed primarily in improving the physical and mechanical properties of vulcanizates based on unsaturated rubbers.

Keywords: sulfur paste, sulfur dispersion, sulfur agglomerates, sulfur vulcanization.

УДК 678.7-1

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-54-58

*О. Н. Щипцова¹, Ю. О. Андриясян¹, Д. А. Меняк¹, К. В. Сухарева^{1,2},
И. А. Михайлов^{1,2}, А. А. Попов^{1,2}*

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ГАЛОИДНАЯ МОДИФИКАЦИЯ СИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА (СКТВ) ФТОР- И ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ МОДИФИКАТОРАМИ

¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова

E-mail: andriasyan.49@mail.ru

В этой работе на основании данных, полученных при изучении механохимических превращений силоксанового каучука СКТВ, в оптимальных условиях осуществлена его механохимическая галоидная модификация фтор- и хлорсодержащими реагентами. На основе полученных модифицированных и исходного немодифицированного, силоксановых каучуков были изготовлены резиновые смеси и изучены их пластичностные и вулканизационные характеристики. Далее в установленном временном оптимуме изготовлены вулканизаты полученных резиновых смесей и изучены их физико-механические и некоторые специальные свойства. С целью изучения молекулярной подвижности модифицированных каучуков были проведены исследования с помощью ЭПР-спектроскопии. Проведенные исследования позволили установить ранее неизвестные закономерности процесса механохимической галоидной модификации силоксанового каучука с применением фтор- и фторсодержащих модификаторов, а также определить область применения резин на основе модифицированных галогенсодержащих каучуков.

Ключевые слова: Галоидная модификация, силоксановый каучук, механохимическая модификация, лабораторный резиносмеситель, резиновая смесь, вулканизат.

В связи с развитием таких основополагающих отраслей промышленности, как космическая, машиностроительная, авиационная, автомобильная, а также многообразие технических требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам полимерных изделий в различных отраслях экономики, стало необходимым применение новых материалов с более широким комплексом специфических свойств. Придание необходимых свойств уже известным полимерам не всегда возможно лишь рецептурным способом по техническим или экономическим причинам. В последнее время развиваются методы изменения состава и структуры полимеров посредством физической и химической модификации, что позволяет направленно изменять физико-химические, механические, и другие специальные свойства базовых полимеров без существенного изменения их технологии изготовления и переработки.

Силоксановые каучуки относятся к одним из новых полимерных продуктов химии каучуков, удовлетворяющих требованиям современной промышленности. Резины на основе силоксановых каучуков обладают повышенной озоно-моро- термостойкостью, биологической инертностью, хорошими диэлектрическими характеристиками, стойкостью к остаточной деформации, т. е. они способны восстанавливать свои первоначальные размеры после снятия нагрузки при температурах от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как органические резины при таком диапазоне температур становятся жесткими и хрупкими [1]. К недостаткам резин на основе силоксановых каучуков можно отнести их низкую маслбензостойкость. С целью повышения маслбензостойкости были синтезированы силоксановые каучуки, у которых углеводородные радикалы у атомов кремния частично замещены на фторсодержащие и азотосодержащие группы, однако, стоимость таких каучуков весьма велика. Дорогостоящий способ производства осуществ-

ляется методом многостадийного синтеза [1, 2].

Целью настоящей работы является получение фтор и хлорсодержащих силоксановых каучуков посредством механохимической галоидной модификации [3, 4]. Механохимическая галоидная модификация каучуков осуществляется на стандартном резиносмесительном оборудовании и не требует больших экономических затрат.

В ранее приведенной работе [5, 6] были установлены оптимальные условия проведения механохимической галоидной модификации силоксанового каучука марки СКТВ. Были получены фтор- и хлорсодержащие силоксановые каучуки (ХСКТВ и ФСКТВ).

Модификацию проводили в двухроторном лабораторном резиносмесителе, соотношение модифицируемого каучука и (фтор- хлорсодержащего) модификатора было в массовых частях (100:5).

В качестве модификаторов использовали фтор- и хлорсодержащие предельные углеводороды с длинной цепочкой, свойственной парафинам, получившим обозначение ФП и ХП.

Модификацию проводили в лабораторном двухроторном резиносмесителе в режиме саморазогрева.

0–1 мин: гомогенизация каучука СКТВ в резиносмесителе.

2–5 мин: ввод модификатора в резиносмеситель.

5–15 мин: процесс модификации каучука в течение 10 минут с выгрузкой модифицированного каучука на 10 минуте.

По стандартной рецептуре для каучука СКТВ были изготовлены резиновые смеси.

С помощью реометра Монсанто (при температуре $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) были определены вулканизационные и пласто-эластические характеристики резиновых смесей на основе исходного (СКТВ) и модифицированных (ФСКТВ и ХСКТВ) каучуков. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вулканизационные и пласто-эластические характеристики резиновых смесей на основе исходного (СКТВ) и модифицированных каучуков (ХСКТВ И ФСКТВ)

Резина на основе каучука	Вулканизационные характеристики					
	*Mmin, Н*м	*Mmax, Н*м	Mво, Н*м	*tво, мин.	*Vs, %/ мин.	*Ts, мин.
СКТВ	42	60	58	21	6	4
ХСКТВ	6	15	14	8	15	1
ФСКТВ	40	50	40	2	200	2

*Ts – время сохранения вязкотекучего состояния до начала вулканизации, характеризует индукционный период в начале вулканизации;

*Mmin – минимальный крутящий момент, характеризует вязкость резиновой смеси;

*Mmax – максимальный крутящий момент, характеризует максимальную жесткость резиновой смеси;

*Mво – оптимальный крутящий момент характеризующий структурирование 90 % резиновой смеси;

*tво – оптимальное время вулканизации до достижения 90 % Mmax.

*Vs – скорость вулканизации.

Как видно из анализа приведенных в табл. 1 данных, резиновые смеси на основе модифицированных каучуков имеют более высокую скорость вулканизации. Необходимо заметить, что скорость вулканизации резиновой смеси на основе силоксанового каучука, модифицированного ФП (ФСКТВ), почти на два порядка превосходит скорость вулканизации резиновой смеси на основе исходного немодифицированного каучука СКТВ. В то же время скорость вулканизации резиновой смеси на основе (ХСКТВ) лишь вдвое превосходит скорость вулканизации резиновой смеси на основе СКТВ. Такая разница в скоростях вулканизации резиновых смесей хорошо согласуется с результатами проведенных ранее исследований Ю. О. Андриясяна с сотрудниками [7, 8] при изучении механизма механохимической галогидной модификации каучуков (Cl, Br, и F), содержащими модификаторами. В частности, было установлено, что характер радикального расщепления галогенсодержащих модификаторов зависит от энергии связи (углерод-галоген). Так, модификаторы, имеющие в своей структуре связи (C-Cl и C-Br) с относительно низкой энергетикой, расщепляются в основном с образованием радикалов галогена, а фторсодержащие модификаторы, имеющие в своей структуре связи (C-F) с более высокой энергетикой, расщепляются на радикальные фторсодержащие фрагменты. Принимая во внимание, что в процессе модификации каучуков некоторое количество непрореагировавшего модификатора остается в полимерной фазе, то при перекисной вулканизации силоксанового каучука остатки галогенсодержащего модификатора могут участвовать в процессе структурирования полимерной матрицы. Радикальное расще-

пление галогенсодержащих модификаторов при вулканизации происходит точно также, как и при механохимической галоидной модификации, с той лишь разницей, что при вулканизации радикальный распад галогенсодержащих модификаторов инициируется радикальным распадом пероксидной вулканизирующей группы силоксанового каучука. Необходимо добавить, что в качестве модификаторов в данной работе использовались предельные хлор- и фторсодержащие углеводороды с длинной цепочкой, свойственной парафинам. Здесь радикальное расщепление фторпарафинов идет по более энергетически слабой связи (C-C) с образованием фторсодержащих радикальных фрагментов. Учитывая большую разницу в подвижности образующихся радикальных образований (из-за их различий в размерах), можно предполагать, что в процессе вулканизации силоксанового каучука более подвижный радикал хлора ингибирует процесс вулканизации, рекомбинируя с пероксидными радикалами вулканизирующей группы в большей степени, чем малоподвижный радикал фторсодержащего углеводородного фрагмента. Следовательно, малоподвижный радикал фторсодержащего фрагмента может с большой долей вероятности участвовать только в процессе структурирования каучука, что проявляется в более высокой скорости вулканизации резиновой смеси на основе каучука (ФСКТВ).

В определенном временном оптимуме были свулканизованы резиновые смеси на основе исходного и модифицированных СКТВ.

В соответствии с ГОСТ 269-66 определены физико-механические и некоторые специальные свойства резин. Результаты этих исследований приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические и некоторые специальные характеристики резин на основе силоксановых каучуков, исходного СКТВ и модифицированных ХСКТВ и ФСКТВ

№	Показатели	Характеристики резин на основе каучуков		
		СКТВ	ХСКТВ	ФСКТВ
1	Условная прочность при растяжении, МПа ($\Delta \pm 2$ МПа)	6,4	4,5	5,5
2	Относительное удлинение при разрыве, % ($\Delta \pm 10$ %)	410	640	900
3	Относительное остаточное удлинение после разрыва, % ($\Delta \pm 1$)	5,3	25,6	41,3
4	Условное напряжение при удлинении, МПа ($\Delta \pm 0,2$ МПа):			
	100 %	1,0	0,6	0,4
	200 %	2,2	0,8	0,6
	300 %	4,5	1,4	0,8
5	Эластичность по отскоку, усл. ед. ($\Delta \pm 1$ ед.)	15	6	6
6	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	$0,43 \cdot 10^{11}$	$0,38 \cdot 10^{11}$	$0,32 \cdot 10^{11}$
7	Степень набухания в концентрированной соляной кислоте, в течение 120 ч., % ($\Delta \pm 1$ %)	20,0	13,0	10,0

Следует отметить, что прочность при растяжении резины на основе СКТВ составляет 6,5 МПа, в то время как у резин на основе ХСКТВ – 4,5 МПа, а ФСКТВ – 5,5 МПа. Как видно, значения прочности исследуемых резин имеет весьма близкие значения. Однако относительное удлинение резин несколько возрастает: у резины на основе каучука ХСКТВ – в 1,5 раз, а у резин на основе ФСКТВ – в 2,1 раза. Относительное остаточное удлинение у галоидмодифицированных резин возрастает в разы. Условное напряжение при удлинении, во всех трех позициях уменьшается. Также уменьшаются эластичность по отскоку, удельное объемное сопротивление и степень набухания в соляной кислоте.

Особый интерес с точки зрения механохимической галоидной модификации силоксанового каучука СКТВ, хлор- и фторсодержащими реагентами, заключается в изучении молекулярной подвижности у резин на основе галоидмодифицированных каучуков. Из литературы [9] известно, что введение полярного галогена в макромолекулярную структуру силоксанового каучука должно отразиться на его молекулярной подвижности. С этой целью были проведены исследования наших, исходного и модифицированных силоксановых каучуков, посредством ЭПР-спектроскопии [10, 11]. Применяли метод зондовой метки. В качестве метки использовали долгоживущий нитроксильный радикал типа «ТЕМПО» ((2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил) оксил), обладающий высокой упругостью паров и легко сорбирующийся силоксановым каучуком при комнатной температуре. В нашем случае нитроксильный радикал вводили при 23–25 °С из парообразного состояния, после чего снимали ЭПР-спектры. Математическая обработка полученных ЭПР-спектров с помощью программы «BRUKER» позволила определить время корреляции (t_c) – характеризующей молекулярную (сегментальную) подвижность силоксановых каучуков. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты ЭПР – исследований исходного и модифицированных силоксановых каучуков

№	Тип силоксанового каучука	Время корреляции, $t_c \cdot 10^{-10}$ с
1	СКТВ	3,0
2	ХСКТВ	3,2
3	ФСКТВ	3,7

Анализ результатов табл. 3 показывает, что с введением в каучук СКТВ в процессе механохимической галоидной модификации галогенсодержащих модификаторов в виде хлор- и фторпарафинов приводит к увеличению значений времени корреляции t_c . Из литературы [10, 11] известно, что чем выше значение t_c , тем меньше усредненная молекулярная подвижность или гибкость исследуемого полимера и, наоборот, чем меньше значение этого параметра, тем выше молекулярная подвижность. Полученные результаты свидетельствует об успешной механохимической модификации, это указывает на то, что макромолекулы силоксанового каучука содержат химически связанный галоген.

Таким образом, проведенные исследования по изучению механохимической галоидной модификации силоксанового каучука хлор- и фторсодержащими модификаторами позволили установить ранее неизвестные закономерности, присущие только этому типу модификации. Также позволили на основе ранее полученных результатов по механизму механохимической галоидной модификации, с большой степенью достоверности, объяснить причину роста скорости вулканизации резиновых смесей на основе галогенированных образцов каучука СКТВ.

Надо отметить, что в результате проведенной работы впервые были получены образцы силоксановых резин с новыми свойствами. В частности, на основе полученных результатов можно сказать, что обнаруженное увеличение скорости вулканизации, особенно резиновых смесей на основе фторсодержащего силоксанового каучука ФСКТВ позволит снизить энергоемкость получения силоксановых резин, а обнаруженные свойства кремнийорганической резины с повышенным относительным удлинением с учетом высокой термостойкости и морозостойкости, а также гидрофобности можно использовать в производстве шумозащитных эластомерных покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шетц, М. Силиконовый каучук : пер. с чешск. / под ред. А. Л. Клебанского и О. Н. Долгова. – Л.: «Химия», 1975. – 192 с.
2. Корнев, А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. – М.: «Эксим», 2000. – 288 с.
3. Андриясян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Ю. О. Андриясян. – Москва. – 2004. – 363 с.

4. Андриясян, Ю. О. Механохимическая галоидная модификация натурального каучука (НК) фторсодержащим органическим соединением / И. А. Михайлов, О. И. Паршникова, А. А. Попов, Ю. Г. Москалев, А. Е. Корнев // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии: сб. трудов XVI Международной научно-практической конференции. – 2010. – С. 67–72.
5. Щипцова, О. Н. Механохимическая галоидная модификация силоксанового каучука / Ю. О. Андриясян, К. В. Сухарева, И. А. Михайлов, А. А. Попов // Сборник трудов XVIII Ежегодной научной конференции с международным участием ИБХФ РАН вузы. – 2018. – С. 210.
6. Щипцова, О. Н. Изучение механохимических превращений силоксанового каучука (СКТВ) в процессе его переработки / О. Н. Щипцова, Ю. О. Андриясян, Д. А. Меньяк, И. А. Михайлов, К. В. Сухарева, А. А. Попов // Известия ВолГТУ : научный журнал № 12 (235) / ВолГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 120–122.
7. Андриясян, Ю. О. Механизм механохимической галоидной модификации каучуков общего назначения / Ю. О. Андриясян, И. А. Михайлов, Н. М. Ливанова, Г. Е. Заиков, А. А. Попов // Энциклопедия инженера-химика. – 2013. – № 5. – С. 20–25.
8. Андриясян, Ю. О. Механизм механохимической галоидной модификации каучуков различными галогенсодержащими модификаторами при воздействии давления набухания / Ю. О. Андриясян, И. А. Михайлов, С. Г. Карпова, Н. М. Ливанова, Г. Е. Заиков, А. А. Попов // XIII-ая международная ежегодная молодежная конференция ИБХФ РАН-ВУЗЫ (Москва 2013, 28–30 октября). – М.: ИБХФ РАН. – С. 146–151.
9. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М., Химия, 1968. – 536 с.
10. Бреслер, С. Н. Применение ЭПР в полимерной химии / С. Н. Бреслер, Э. Н. Казбеков // Успехи химии. – 1967. – № 4. – С. 733.
11. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А. Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245 с.
2. Kornev A.E. Tekhnologiya elastomernyh materialov / A.E. Kornev, A.M. Bukanov, O.N. Sheverdyayev. - M.: «Eksim», 2000.- 288 s.
3. Andriasyan YU. O. Elastomernye materialy na osnove kauchukov, podvergnutyh mekhanohimicheskoy galoidnoy modifikacii: dis. ...d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 / YU.O. Andriasyan. - Moskva. - 2004. – 363s.
4. Andriasyan YU.O. Mekhanohimicheskaya galoidnaya modifikaciya natural'nogo kauchuka (NK) ftorsodezhrashchim organicheskim soedineniem / I.A. Mihajlov., O.I. Parshnikova, A.A. Popov, YU.G. Moskalyov, A.E. Kornev // Sb. trudov XVI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Rezinovaya promyshlennost'. Syr'e, materialy, tekhnologii». – 2010. - S. 67-72
5. Shipcova O.N. Mekhanohimicheskaya galoidnaya modifikaciya siloksanovogo kauchuka / YU.O. Andriasyan, K.V. Suhareva, I.A. Mihajlov, A.A. Popov // Sbornik trudov XVIII Ezhegodnoj nauchnoj konferencii s mezhdunarodnymi uchastiem IBHF RAN VUZy. - 2018. – S. 210
6. Shipcova O.N. Izuchenie mekhanohimicheskikh provrashchenij siloksanovogo kauchuka (SKTV) v processe ego pererabotki. / O.N. Shipcova, YU.O. Andriasyan, D.A. Menyak, I.A. Mihajlov, K.V. Suhareva, A.A. Popov // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal №12 (235). - 2019. - S. 120-122.
7. Andriasyan YU.O. Mekhanizm mekhanohimicheskoy galoidnoj modifikacii kauchukov kauchukov obshchego naznacheniya / YU.O. Andriasyan, I.A. Mihajlov, N.M. Livanova, G.E. Zaikov, A.A. Popov // Enciklopediya inzhenera-himika №5, 2013 g. S.20-25.
8. Andriasyan YU.O. Mekhanizm mekhanohimicheskoy galoidnoj modifikacii kauchukov razlichnymi galogensoderzhashchimi modifikatorami pri vozdeystvii davleniya nabuhaniya. / YU.O. Andriasyan, I.A. Mihajlov, S.G. Karpova, N.M.Livanova, G.E. Zaikov, A.A. Popov // XIII-aya mezhdunarodnaya ezhegodnaya molodyozhnaya konferenciya IBHF RAN- VUZY. (Moskva 2013, 28-30 oktyabrya), M.: IBHF RAN, S. 146-151.
9. Tager A. A. Fiziko-himiy polimerov / A.A. Tager. - M., Himiya, 1968. - 536 s.
10. Bresler S.N. Primenenie EPR v polimernoy himii / S.N. Bresler, E.N. Kazbekov //Uspekhi himii, 1967.- №4.- S. 733.
11. Vasseraman A. M. Spinovye metki i zondy v fiziko-himii polimerov / A. M. Vasseraman, A.L. Kovarskiy. – M.: Nauka, 1986. - 245s.

REFERENCES

**MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF SILOXANE RUBBER (SKTV)
IN THE PRESENCE OF A CHLORINE AND FLUOR-CONTAINING REAGENT**

¹IBCP RAS Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel RAS

²PRUE Plekhanov Russian University of Economics

Abstract. The paper is devoted to investigation of mechanochemical halide modification of siloxane rubber (SKTV) using chlorine and fluorine-containing modifiers. Rubber compounds based on modified and original unmodified, siloxane rubbers were prepared. Rheological and curing properties of obtained rubbers were examined. In the established time optimum vulcanizates were obtained and their physical, mechanical and some special properties were studied. In order to study the molecular mobility of the modified rubbers ESR-spectroscopy study was carried out. The analysis of molecular mobility of modified rubbers has shown previously unknown regularities of mechanochemical halide modification of siloxane rubber using chlorine and fluorine-containing modifiers. The rheological and curing properties of the initial and modified rubbers were investigated. The application fields of halogen modified rubbers was determined.

Keywords: Halide modification, modification of siloxane rubber, influence of mechanochemical modification on the rubber properties

УДК 678.7-1

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-59-63

*С. В. Гусев¹, Ю. О. Андриясян¹, Д. С. Воропаев¹,
К. В. Сухарева^{1,2}, И. А. Михайлов^{1,2}, А. А. Попов^{1,2}*

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩЕГО РЕАГЕНТА

¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова

E-mail: andriasyan.49@mail.ru

В данной статье представлены результаты исследований в области галоидной механохимической модификации бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18АН) хлорсодержащим реагентом. В ранее проведенных исследованиях были установлены оптимальные параметры проведения такой модификации. Модификацию проводили в лабораторном резиносмесителе. Полученные галогенсодержащие каучуки были исследованы с применением ЭПР-спектроскопии. На основе полученных хлорсодержащих бутадиен-нитрильных каучуков (ХБНКС) были изготовлены резиновые смеси, изучены их пласто-эластические и вулканизационные характеристики. В установленных оптимальных условиях была проведена вулканизация резиновых смесей и определены физико-механические свойства полученных резин. Анализ результатов проведенных исследований позволил установить наиболее вероятные закономерности процесса механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18АН) при его совмещении с хлорсодержащим модификатором ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) в резиносмесителе.

Ключевые слова: галоидная модификация, бутадиен-нитрильный каучук, механохимическая модификация, лабораторный резиносмеситель, резиновая смесь, вулканизат.

Для газовой, авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности необходимы уплотнительные эластомерные материалы и изделия, работающие в условиях низких и высоких температур, характеризующихся высокой износостойкостью, стойкостью к эксплуатационным средам. Как известно [1, 2], специальные свойства резин, такие как теплоустойчивость, стойкость к воздействию агрессивных сред, улучшаются с увеличением полярности каучука, на основе которого изготавливается эластомерная композиция. В настоящее время в России отсутствует промышленный выпуск некоторых видов каучуков специального назначения, таких как фторсилоксановые, хлоропреновые и ряд других каучуков. Отечественная резиновая промышленность ощущает острую потребность в каучуках специального назначения, которая удовлетворяется за счет импортных поставок.

Необходимо заметить, что в настоящее время в области получения полимеров с новыми свойствами проявляется большой интерес к химической модификации эластомеров [3–5], имеющих технологически отлаженное производство. Определенный научно-технологический интерес представляет работа по изучению возможности создания эластомера достаточно близкого по своим свойствам к хлоропреново-

му каучуку. Осуществлению такой модификации способствует новая, не имеющая мировых аналогов технология механохимической галоидной модификации [6], которая позволяет одностадийно и экологически безопасно проводить процесс получения галогенсодержащих эластомеров. В качестве полимерной основы для проведения галоидной модификации можно использовать каучуки общего назначения, производимые в России [3–6].

Все вышеизложенное указывает на актуальность и своевременность исследований, позволяющих получать эластомеры с более широким комплексом свойств. В работе [7] были проведены исследования термо-механохимических превращений бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН. Установлено оптимальное время проведения процесса механохимической галоидной модификации. Для этого термомеханическую обработку исследуемых образцов каучука проводили в двухроторном резиносмесителе закрытого типа путем механической обработки при временных интервалах: 5, 10, 20, 30 и 40 минут в режиме саморазогрева. Изучали изменение молекулярной массы (ММ), содержание гель-фракции и температуры саморазогрева каучука в зависимости от продолжительности обработки. В качестве эталона сравнения был взят каучук, не подвергнутый механической

обработке. На основе переработанных каучуков и эталона были изготовлены резиновые смеси, изучены их пласто-эластические и вулканизационные характеристики, а также были определены физико-механические показатели резин, изготовленных из каучуков, подвергнутых различным временам термомеханической обработки. Сравнительный анализ полученных результатов позволил установить, что оптимальным временем проведения механохимической галоидной модификации является 20-минутный интервал механической переработки каучука в режиме саморазогрева. Было установлено, что в этом временном интервале переработки каучука наблюдается наиболее интенсивная механодеградация полимера. В ранее проведенных исследованиях [3–6] было установлено, что образовавшиеся в результате механодеградации макрорадикалы инициируют радикальный распад галогенсодержащего модификатора на радикал галогена и радикал остатка модификатора, далее происходит взаимодействие образовавшихся радикалов галогена с функциональными группами механически активированного каучука, приводящее к образованию галогенсодержащего полимера. Необходимо заметить, что про-

цесс галогенирования имеет цепной характер.

Таким образом, для проведения механохимической галоидной модификации авторами выбран временной интервал совместной переработки хлорсодержащего модификатора и модифицируемого бутадиен-нитрильного каучука, равный 20 мин. Процесс модификации проводился в двухроторном скоростном резиносмесителе РСВД 0,1-60 с фрикцией 1:1,5 в режиме саморазогрева. При термомеханической обработке каучука под действием сдвиговых напряжений в полимерной фазе каучука протекают процессы механоактивации и механодеградации [6,8] макромолекулярных цепей каучука. Механодеградация приводит к образованию макрорадикалов, а механоактивация – к образованию напряженных макромолекул с измененными валентными углами и межзатомными расстояниями, функциональные группы которых обладают повышенной реакционной активностью. Протекание этих процессов отражается на изменении молекулярной массы растворимой части каучука и содержании гель-фракции.

Модификация бутадиен-нитрильного каучука производилась в резиносмесителе согласно приведенным в табл. 1 операциям.

Таблица 1

Режим галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука в резиносмесителе, посредством введения в каучук хлорсодержащего модификатора

№	Наименование процесса	Время начала операции, мин	Продолжительность операции, мин
1	Перемешивание БНКС-18 АН	0	2
2	Ввод модификатора	2	1
3	Смешение с модификатором	3	20
4	Выгрузка модифицированного каучука	24	2

В соответствии с вышеприведенным режимом механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука были получены галоидмодифицированные образцы каучука, отличающиеся по количеству введенного хлорсодержащего модификатора. Были получены четыре образца с содержанием модификатора 5, 10, 15 и 20 масс. ч.

Из литературы [9–11] известно, что наличие галогена в макромолекулярной цепи полимера приводит к уменьшению его сегментальной подвижности. Представлял интерес изучения сегментальной подвижности у исходного и модифицированных образцов бутадиен-нитрильного каучука с целью установления присутствия

хлора в макромолекулярной цепи каучука и влияние хлора на сегментальную подвижность. Для этого нами были проведены исследования исходного и модифицированных образцов методом ЭПР-спектроскопии [12]. Долгоживущий нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил вводили в образцы каучуков из парообразного состояния при температуре 20–30 °С. Сорбция нитроксильного радикала образцами исходного и модифицированных бутадиен-нитрильных каучуков позволяет получать ЭПР-спектры. Математическая обработка полученных ЭПР-спектров с помощью программы «Bruker» позволила определить время корреляции (t_c), значения которой приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты ЭПР-исследований исходного и модифицированных образцов
каучука БНКС-18АН**

Тип каучука	Время корреляции $t_c \cdot 10^{-10}$ с
Исходный, не модифицированный БНКС-18АН	7,76
БНКС-18АН + 5м асс.ч.	8,91
БНКС-18АН + 10 масс.ч. (C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂₄).	9,78
БНКС-18АН +1 5масс.ч. (C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂₄).	9,81
БНКС-18АН + 20 масс.ч. (C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂₄).	11,40

Из приведенных в табл. 2 данных видно, что с увеличением содержания модификатора (C₃₀H₃₈Cl₂₄) время корреляции возрастает от $7,76 \cdot 10^{-10}$ с у исходного до $11,40 \cdot 10^{-10}$ с. Как известно [12], время корреляции (t_c) характеризует молекулярную (сегментальную) подвижность полимерных цепей в аморфной фазе. Чем выше значения (t_c), тем меньше усредненная молекулярная подвижность или гибкость цепи исследуемого полимера и, наоборот, чем меньше значение этого параметра, тем выше молекулярная подвижность.

С целью изучения пласто-эластических и вулканизационных характеристик резиновых смесей на основе исходного и модифицированных каучуков, а также определения физико-механических свойств резин из этих каучуков, на лабораторных вальцах в рамках стандартной рецептуры для каучуков БНКС-18АН (табл. 3) были изготовлены резиновые смеси.

Пласто-эластические и вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на реометре «Монсанто» [1]. Вулканизационные характеристики образцов резиновых смесей представлены в табл. 4.

Таблица 3

**Рецепт стандартной резиновой смеси
для каучуков БНКС-18АН**

Наименование ингредиента	Навеска, масс. ч.
БНКС-18 АН	100
Сера	1,5
Цинковые белила	2,5
Стеариновая кислота	2
Технический углерод П-701	40
Ацетонанил	1
Сульфенамид	1,5
Итого:	148,5

Таблица 4

**Вулканизационные характеристики испытываемых образцов резиновых смесей,
содержащих различное количество хлорсодержащего модификатора**

Показатель	Содержание модификатора в исследуемых резинах, масс. ч.				
	Исх. образец	5	10	15	20
Температура испытания, °С	160	160	160	160	160
Минимальный крутящий момент (M _{min}), дН·м	1,5	1,6	1,5	1,40	1,30
Максимальный крутящий момент (M _{max}), дН·м	10, 8	13,0	15,0	17,0	18,0
Время начала вулканизации (t _s), мин	2,5	2,3	3,1	2,5	2,5
Оптимальное время вулканизации (t _s (90)), мин	6,00	7,8	14,2	14,9	18,7
Скорость вулканизации (R _v), мин ⁻¹	28,2	21,7	10,9	8,0	6,1

M_{min} – минимальный крутящий момент, характеризует вязкость;

M_{max} – максимальный крутящий момент, характеризует максимальную жесткость;

t₉₀ – оптимальное время вулканизации рассчитывают, принимая оптимальной степень вулканизации по достижении 90 % крутящего момента в ходе вулканизации:

M_{во} = M_{мин} + 0,9(M_{макс} – M_{мин}) – крутящий момент при оптимальном времени вулканизации;

V_s – скорость вулканизации.

Полученные данные дают основание полагать, что с увеличением содержания модификатора в каучуке происходит незначительное изменение времени подвулканизации, но наблюдается значительное изменение времени выхода на оптимум вулканизации с 6 мин до 18,7 мин. Соответственно, скорость вулканизации уменьшается. Одновременно с этим происходит увеличение значений M_{max} , характеризующее прочностные свойства резин с 10,8 до 18,0 дН·м. Параметр вязкости, характеризующий M_{min} , остается практически без изменений. Анализируя, полученные результаты можно предположить, что столь существенное уменьшение скорости вулканизации вызвано уменьшением содержания двойных связей в макро-

молекулярной структуре бутадиен-нитрильного каучука вследствие присоединения галогена по двойной связи, а увеличение прочностных характеристик, по-видимому, можно объяснить увеличением густоты пространственной сетки вулканизата за счет проявления металлоксидного механизма вулканизации, предусматривающего сшивку хлорсодержащих фрагментов соседних макромолекул оксидом цинка с образованием $ZnCl_2$ ($2R-Cl+ZnO \rightarrow R-O-R + ZnCl_2$) [1,10]. На основании полученных данных при оптимальном времени вулканизации получены образцы резин, которые были испытаны для определения физико-механических показателей. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Сводная таблица результатов физико-механических характеристик эластомерных композиций на основе исходного и модифицированных каучуков

Показатель	Свойства резин на основе каучука БНКС-18+хлорсодержащий модификатор, масс. ч				
	Исх. образец	5	10	15	20
Условная прочность, МПа ($\Delta \pm 1$ МПа)	17,9	18,8	21,2	23,5	22,9
Относительное удлинение, % ($\Delta \pm 10$ %)	500	535	300	300	300
Относительное остаточное удлинение, % ($\Delta \pm 2$ %)	4,0	4,0	4,8	4,6	3,2
Условное напряжение при удлинении, МПа:					
100 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	10,9	10,7	12,8	13,2	12,7
200 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	14,7	14,0	17,1	18,1	17,7
300 % ($\Delta \pm 1$ МПа)	17,9	18,5	21,2	23,5	22,9

Анализируя данные, приведенные в табл. 5, видно, что с увеличением содержания галогенсодержащего модификатора происходит рост прочностных характеристик, как условной прочности, так и условной прочности при удлинении. Относительное удлинение и относительное остаточное удлинение несколько уменьшаются. Наблюдаемый небольшой оптимум прочностных характеристик у резин на основе каучука (БНКС-18АН + 15 масс. ч, модификатора) можно объяснить тем, что хлорсодержащий модификатор ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) при повышенных температурах процесса механохимической галоидной модификации начинает проявлять себя как пластификатор, ингибируя процесс механодеструкции в фазе каучука БНКС-18. Основываясь на этом, можно сделать вывод, что при механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильных каучуков БНКС-18АН оптимальным количеством хлорсодер-

жащего модификатора, вводимого в каучук, является 15 масс. ч.

Таким образом, анализируя результаты проведенных исследований, можно сказать, что в процессе механохимической галоидной модификации бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18АН посредством его совмещения с хлорсодержащим модификатором ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) в резиносмесителе наблюдается процесс радикального цепного галогенирования, преимущественно по двойным связям диеновых фрагментов каучука БНКС-1. Это приводит к уменьшению содержания двойных связей и отражается на вулканизационных характеристиках (уменьшение скорости вулканизации с увеличением количества введенного модификатора). На присутствие хлора в макромолекулярной структуре каучука БНКС-18АН указывают данные ЭПР-спектроскопии (показывающих увеличение времени корреляции с увеличением ко-

личества вводимого хлорсодержащего модификатора ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$), Обнаруженный небольшой оптимум прочностных характеристик у резин на основе каучука (БНКС-18АН + 15 масс. ч. модификатора) указывает на существование некоторого предела по содержанию хлора в случае проведения механохимической галоидной модификации с применением резиномесителя.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, Н. С. Климов. – М.: «Химия», 1978. – 528 с.
2. Морозова, Ю. Л. Резины и резинотехнические изделия: большой справочник резинщика. Ч. 2 / Ю. Л. Морозова, С. В. Резниченко. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.
3. Андриасян, Ю. О. Механохимическая модификация этилен-пропиленового каучука (ЭПК) в присутствии хлорсодержащих реагентов / Ю. О. Андриасян, А. А. Попов, С. Д. Разумовский, Г. М. Ронкин // Каучук и резина. – 2002. – № 5. – С. 6–9.
4. Андриасян, Ю. О. Механохимическая галоидная модификация этилен-пропилен-диенового каучука (ЭПДК) / Ю. О. Андриасян, А. А. Попов, Г. М. Ронкин, А. Е. Корнев, С. Г. Карпова // Каучук и резина. – 2002. – № 6. – С. 13–15.
5. Пат. 2215750 Российская федерация, МПК7 C08C19/18 Способ получения хлорсодержащего эластомера / Андриасян Ю. О., Корнев А. Е., Ронкин Г. М. заявитель и правообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова. – Оpubл. 10.11.2003.
6. Андриасян, Ю. О. Эластомерные материалы на основе каучуков, подвергнутых механохимической галоидной модификации: дис. ... д-ра техн. наук: 05.17.06 / Ю. О. Андриасян. – Москва, 2004. – 363 с.
7. Гусев, С. В. Механохимические превращения бутадиен-нитрильного каучука при переработке его в резиномесителе / С. В. Гусев, Ю. О. Андриасян, Д. С. Воропаев, К. В. Сухарева, И. А. Михайлов, А. А. Попов // Известия ВолгГТУ : научный журнал / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 123–126.
8. Барамбойм, Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н. К. Барамбойм. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
9. Тагер, А. А. Физико-химия полимеров / А. А. Тагер. – М., Химия, 1968. – 536 с.
10. Захаров, Н. Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе / Н. Д. Захаров. – М.: Химия, 1978. – 272 с.
11. Донцов, А. А. Хлорированные полимеры / А. А. Донцов, Г. Я. Лозовик, С. П. Новицкая. – М.: Химия, 1979. – 232 с.
12. Вассерман, А. М. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров / А. М. Вассерман, А. Л. Коварский. – М.: Наука, 1986. – 245с.

REFERENCES

1. Koshelev F.F. Obschaya tehnologiya rezini / F.F. Koshelev, A.E. Kornev, N.S. Klimov. - M.: «Himiya», 1978. - 528s.
2. Morozov Yu.L. Rezini i rezinotekhnicheskie izdeliya-bolshoi spravochnik rezinschika / Yu.L. Morozova S.V. Reznichenko, M.: ООО «Izdatelskii centr «Tehinform» MAI» - 2012. - Ch.2 - 648 s.
3. Andriasyan Yu.O. Mehanohimicheskaya modifikaciya etilen-propilenovogo kauchuka EPK, v prisutstvii hlorsoderjaschih reagentov / Yu. O. Andriasyan, A.A. Popov, S. D. Razumovskii, G. M Ronkin // Kauchuk i rezina. - 2002. №5 - S. 6-9.
4. Andriasyan Yu.O. Mehanohimicheskaya galoidnaya modifikaciya etilen-propilen-dienovogo kauchuka EPDK / Yu. O. Andriasyan, A.A. Popov, G. M Ronkin, A.E. Kornev, S.G. Karpova // Kauchuk i rezina. - 2002. №6 - S. 13-15.
5. Pat. 2215750 Rossiiskaya federaciya- MPK7 C08C19/18 Sposob polucheniya hlorsoderjaschego elastomera / Andriasyan Yu.O., Kornev A.E., Ronkin G.M. zayavitel i pravoobladatel Moskovskaya gosudarstvennaya akademiya tonkoi himicheskoi tehnologii im. M.V. Lomonosova opubl. 10.11.2003
6. Andriasyan YU. O. Elastomernye materialy na osnove kauchukov, podvergnutyh mekhanohimicheskoy galoidnoj modifikacii: dis. ...d-ra tekhn. nauk: 05.17.06 / YU.O. Andriasyan. - Moskva. - 2004. - 363s.
7. Gusev S.V. Mekhanohimicheskie prevrashcheniya butadien-nitri'l'nogo kauchuka pri pererabotke ego v rezinosmesitele / S.V. Gusev, YU.O. Andriasyan, D.S. Voropaev, K.V. Suhareva, I.A. Mikhailov, A.A. Popov // Izvestiya VolgGTU.-(seriya «Himiya i tekhnologiya elementorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»)- Volgograd, 2019.- S.123-126.
8. Barambojm N.K. Mekhanohimiya vysokomolekulyarnyh soedinenij / N.K. Barambojm. - M.: Himiya, 1978. - 384 s.
9. Tager A. A. Fiziko-himiya polimerov / A.A. Tager. - M., Himiya, 1968. - 536 s. 10. Zaharov N.D. Chloroprenovye kauchuki i reziny na ih osnove / N.D. Zaharov. - M., Himiya, 1978. - 272 s.
11. Doncov A. A. Chlorirovannye polimery / A.A. Doncov, G.YA. Lozovik, S.P. Novickaya. - M.: Himiya, 1979. - 232 s.
12. Vasserman A. M. Spinovye metki i zondy v fizikohimii polimerov / A. M. Vasserman, A.L. Kovarskij. - M.: Nauka, 1986. - 245s.

S. V. Gusev¹, Yu. O. Andriasyan¹, D. S. Voropaev¹, K. V. Sukhareva^{1,2}, I. A. Mikhailov^{1,2}, A. A. Popov^{1,2}

MECHANOCHEMICAL MODIFICATION OF NITRILE-BUTADIENE RUBBER IN THE PRESENCE OF A CHLORINE-CONTAINING REAGENT

¹IBP RAS Institute of Biochemical Physics named after N.M. Emanuel RAS.

²PRUE Plekhanov Russian University of Economics.

Abstract. This work is devoted to study of halide mechanochemical modification of nitrile-butadiene rubber (BNCS-18AN) with a chlorine-containing reagent. In previous studies, the optimal parameters for modification were established. The modification was carried out in a laboratory rubber mixer. The obtained halogen-containing rubbers were investigated using ESR spectroscopy. Rubber compounds based on obtained chlorinated butadiene-nitrile rubbers (CNBR), were prepared and their tensile stress-strain properties and curing characteristics were investigated. Vulcanization of rubber compounds was carried out under the established optimal conditions. Physical and mechanical properties of the rubbers were determined. Subsequent studies showed the most probable regularities of the mechanochemical halide modification of nitrile butadiene rubber (BNCS-18AN) with a chlorine-containing modifier ($C_{30}H_{38}Cl_{24}$) in a rubber mixer.

Keywords: Halide modification, modification of nitrile-butadiene rubber, influence of mechanochemical modification on the rubber properties.

УДК 678.074

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-64-69

А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Д. А. Куцов², А. Н. Куцов², И. М. Грицун¹УСЛОВИЯ ДЛЯ СИНЕРГИЗМА БИФУРГИНА
С ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ
ПРИ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА СКФ-26¹ Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
² ООО «Ингов-Эласт», г. Волжский

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматривается возможность увеличения синергизма бифургина с гидроксилсодержащими веществами, при вулканизации СКФ-26, путем введения в каучук капсул, в которых эти вещества находятся в расплаве с ϵ -капролактамом, с оболочкой из тонкодисперсных частиц.

Ключевые слова: эвтектические расплавы гидроксилсодержащих веществ с ϵ -капролактамом, капсулирование расплавов, эластомерные композиции с СКФ-26, свойства композиций.

Упруго-прочностные свойства вулканизатов СКФ-26 могут быть повышены с использованием системы вулканизирующих агентов – бифургина [N,N'-бис-(фурфулиден)-1,6-гексаметилендиимина] и триметилпропана (ТМП) [1]. Причем наибольший эффект достигается в том случае, когда ТМП вводится в каучук, находясь в составе магниевого лактамсодержащего комплекса (МЛК) [1, с. 81].

Совместное присутствие в эластомерной композиции бифургина и МЛК, представленного хелатным комплексом, связанным, в свою очередь, водородными связями с ТМП, приводит к улучшению физико-механических показателей за счет формирования пространственных связей разной энергетической природы. Как отмечают [1], межмолекулярные связи, создаваемые

за счет бифургина, могут быть дополнены связями –O– в результате реакции –ОН – групп ТМП и фтора макромолекул каучука.

Однако, как показывает производственный опыт, использование указанной системы недостаточно, чтобы устранить все виды брака, возникающие при изготовлении массивных пакерных манжет. Так, на поверхности манжеты имеют место вздутия (рис. 1, б), а на торцевой ее части – конусообразные вырывы из массива манжет в местах нахождения литников пресс-формы (рис. 1, в). Хотя при этом можно констатировать, что бракованных изделий из опытных резин меньше – их около 5 %, против 20 % манжет из контрольной резиновой смеси, рецептура которой приведена в табл. 2 (смесь 1 – контрольная).



Рис. 1. Фотографии пакерных манжет:
а – манжета с отсутствием какого-либо брака; б – манжета со вздутиями; в – манжета с вырывами на торцевой части

Составы вулканизирующих систем

Таблица 1

Ингредиенты	Составы, % масс.		
	3MF-КМ	3MF-КМ-1	3MF-КМ-2
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, ТМП	29,10	–	–
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, дифенилола, ТЭБАХ	–	29,90	–
Расплав ϵ -капролактама, бифургина, глицерина	–	–	29,10
Механическая смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , БС-120	70,90	70,10	70,90

Таблица 2

Составы резиновых смесей

Ингредиенты	Составы, масс.ч.						
	1	2	3	4	5	6	7*
Каучук СКФ-26	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Технический углерод Т-900	15,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
ЗМФ-КМ	–	12,00	–	–	–	–	12,00
ЗМФ-КМ-1	–	–	12,13	–	–	–	–
ЗМФ-КМ-2	–	–	–	12,00	–	–	–
ε-капролактамы	–	–	–	–	1,26	1,26	–
Бифургин	5	–	–	–	0,97	0,97	–
Триметилпропан	–	–	–	–	1,26	–	–
Дифенилол	–	–	–	–	–	1,26	–
ТЭБАХ	–	–	–	–	–	0,13	–
Ca(OH) ₂	–	–	–	–	3,92	3,92	–
MgO	15,00	–	–	–	2,62	2,62	–
БС-120	–	–	–	–	1,97	1,97	–

Примечание: *для приготовления капсул использовалась механическая смесь порошков без предварительного диспергирования.

Уменьшение возникающих после вулканизации манжет артефактов, как показывают результаты визуальных наблюдений, происходит не только при использовании МЛК, но и других вулканизирующих систем, способствующих увеличению индукционного периода, скорости структурирования каучука и повышению упруго-прочностных свойств вулканизатов. Основываясь на исследованиях, стоит отметить, что одной из таких систем может явиться капсула с оболочкой из смеси порошкообразных компонентов: Ca(OH)₂, MgO и БС-120. Первые два известны как акцепторы HF, выделяющегося при вулканизации фторкаучука [2], а БС-120 – коллоидная кремнекислота – известный синтетический наполнитель. Указанные неорганические вещества входят в большинство рецептов на основе СКФ-26. Вещество в капсуле – тройной эвтектический расплав ε-капролактама, ТМП и бифургина. Принципиальное отличие этого расплава от МЛК – это присутствие в нем бифургина. Однако методологический подход к созданию вулканизирующих систем (состав представлен в табл. 1), подобных МЛК, остается прежним – из лактамсодержащего расплава не должна происходить выкристаллизация ни одного из его компонентов, вплоть до момента капсулирования, а оболочка капсулы должна

быть достаточно прочной, чтобы предотвратить разрушение капсулы на стадии приготовления резиновой смеси.

Как следует из диаграммы состояния (рис. 2, а) эвтектика этого расплава «уходит» в низкотемпературную область. При нормальных условиях этот расплав подобен легкоподвижной жидкости с вязкостью по Брукфильду 800–2500 сПз в температурном интервале 18–25 °С (измерения проводились на вискозиметре RVDV-||+P со шпинделем 06). Выкристаллизации компонентов из расплава не происходит, по крайней мере, в течение трех суток. Тройной расплав (бинарный расплав с ТМП), созданный при практически равномассовом соотношении компонентов и с такой же вязкостью, как и двойной, также длительное время не теряет свойство легкоподвижной жидкости и, поэтому, без особых проблем, поддается капсулированию. Приготовление тройного расплава (ТР) осуществляется в фарфоровом реакторе с фторопластовой мешалкой при 70–75 °С в течение 30–45 мин и общей массой компонентов расплава 200–600 г. Вначале в таких же условиях готовится эвтектический расплав бифургина с ε-капролактамом. Затем в этот расплав загружается ТМП. Готовый расплав подается к шаровой мельнице для осуществления процесса капсулирования.

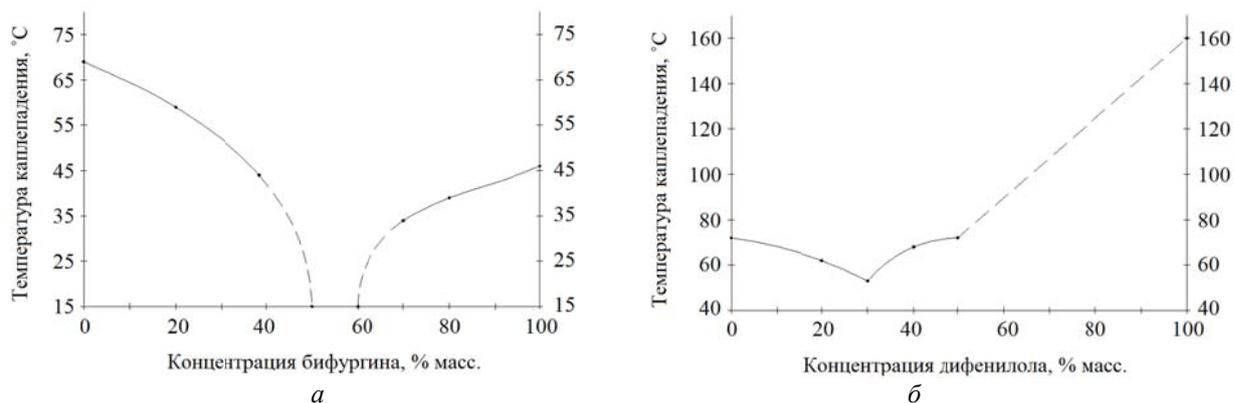
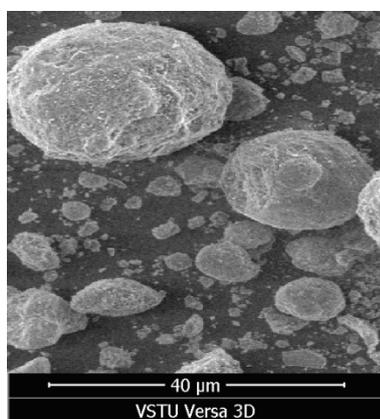


Рис. 2. Диаграммы состояний бинарных систем:
а – ϵ -капролактам – бифургин; *б* – ϵ -капролактам – дифенилол

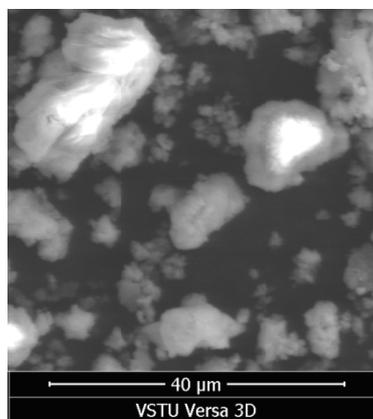
В данном случае капсулирование проводили в 3-литровой шаровой мельнице. Предварительно в этой же мельнице осуществляли диспергирование механической смеси порошков. Термин «диспергирование» может быть вполне приемлем, если коллоидную кислоту – БС-120 считать дисперсионной средой, так как ее агломераты легко разрушаются уже в самом начале работы мельницы, а далее размеры частиц остаются соизмеримыми с размерами частиц выпускной формы. Загрузка смеси всех порошков должна составлять примерно 1/3 объема мельницы. Это делается для того, чтобы шары при падении совершали ударные нагрузки, а не только перетирали частицы, как это имело бы место в случае чрезмерного заполнения мельницы. Рассчитав теоретическую плотность смеси порошков и далее массу каждого порошка, осуществляют загрузку мельницы при этом керамические шары диаметром 18 мм должны быть общей массой в два раза больше массы смеси порошков.

Капсула, после ее диспергирования в шаро-

вой мельнице посредством действия, в течение часа ударных нагрузок со стороны шаров, может выглядеть округлой (рис. 3, *а*), либо бесформенной (рис. 3, *б*, фото получены с помощью микроскопа Versa 3D DualBeam). Соотношение округлых и относительно бесформенных капсул зависит от степени дисперсности веществ, образовавших оболочку капсулы. Так, если оценивать степень дисперсности, остатком на сите 250 мкм, то после предварительной обработки в шаровой мельнице механической смеси порошкообразных ингредиентов – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO и БС-120 на сите от общей их массы – 10 г, остается 5–7 %, тогда как механическая смесь ингредиентов без предварительной обработки и такой же массы оставляет 40–45 %. Результат предварительной обработки виден, прежде всего, при сравнительной оценке прочностных свойств вулканизатов (табл. 3): значения условной прочности при растяжении резин составов 2 (с использованием предварительной обработки порошков) и 7 (без предварительной обработки) соответственно равны – 19,0 и 16,8 МПа.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии капсул с оболочкой из диспергированного порошка (*а*) и с оболочкой из механической смеси порошков (*б*)

Таблица 3

Физико-механические показатели вулканизатов

Показатель	Шифр резиновой смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Условная прочность при растяжении, МПа	13,0	19,0	15,1	18,0	14,0	13,2	16,8
Относительное удлинение при разрыве, %	150	340	220	340	400	240	160
Остаточное удлинение после разрыва, %	4	4	2	5	6	2	3

В ряду гидроксилсодержащих органических соединений кроме ТМП, можно выделить дифенилол (1,1,1,3,3,3-гексафтор-2,2-бис(4-гидроксифенил) пропан), как вещество, способное к образованию с ϵ -капролактамом относительно низковязких эвтектических расплавов. Дифенилол известен как самостоятельный вулканизирующий агент для СКФ-26 [2]. Из диаграммы (рис. 2, б) следует, что при эвтектическом соотношении компонентов температура каплепадения расплава недостаточно низка. Как правило, расплавы с температурой каплепадения в пределах 40–60 °С имеют вязкость по Брукфилдзу 30000–60000 сПз. Эти параметры, свойственны не только этому двойному расплаву, но и тройному, полученному заменой в расплаве ЗМФ-КМ триметилпропана на дифенилол и ТЭБАХ (триэтилбензиламмоний хлорид – катализатор вулканизации диолами [2, с. 59]). Высокая вязкость расплава ЗМФ-КМ-1 затрудняет его капсулирование при комнатной температуре. Для того, чтобы получить однородные по размеру капсулы, приходится периодически прогревать все содержимое мельницы в течение 1–2 часов при 50–70 °С. Иначе при капсулировании ведет себя расплав с глицерином – ЗМФ-КМ-2 (табл. 1). Его вязкость по Брукфилдзу примерно такая же, как и вязкость расплава с ТМП – 800–2500 сПз, не создает каких-либо проблем при капсулировании. Если представить, что вследствие хаотичного движения частиц порошка и шаров расплав разбивается на микрокапли, как это действительно имеет место при вязкости не более 5000–6000 сПз в температурном интервале 20–25 °С, то при большей вязкости струи расплава разрываются на куски различной формы и размеров от 1 до 10 мкм. Эти куски также обволакиваются капсулирующим порошком, но не могут удовлетворять продукт по многим технологическим параметрам – насыпной плотности, пылению и т. п. Эластомерные композиции с их использованием характеризуются большим разбросом значений физико-механических показателей.

Капсулирование – это не только технологический прием, обеспечивающий содержимому капсуле с ее свойствами жидкости, приемлемые, в процессе изготовления резиновых смесей, операции приготовления навесок и их дозирования, но и возможность повлиять на весь комплекс реометрических показателей смесей и физико-механические свойства вулканизатов. Прежде всего, обращаясь к табл. 4, можно констатировать, что все вулканизирующие системы, представленные в виде капсул, – а это ЗМФ-КМ, ЗМФ-КМ-1 и ЗМФ-КМ-2 (табл. 1), придают резиновым смесям более значительную вязкость (судя по значениям M_{\min} смесей составов 2, 3 и 4) по сравнению с компонентами этих систем, введенными в каучук отдельно (составы 5, 6). Из этого следует, что какая-то часть капсул не разрушается как в процессе приготовления смесей (смеси готовились на вальцах 320 160/160 по общепринятой технологии), так и в камере реометра MDR-3000, и ведет себя как типичный наполнитель. В то же время компоненты органической части капсулы, прежде всего ϵ -капролактam, ТМП и бифургин, введенные отдельно и имея относительно невысокую температуру плавления, способны оказать пластифицирующий эффект. При этом можно ожидать структурную пластификацию, подобную пластификации нитрата целлюлозы касторовым маслом [3]. Для этого, по нашему мнению, есть достаточно оснований. Во-первых, ϵ -капролактam и ТМП, недостаточно совместимы с макромолекулами СКФ-26, особенно со звеньями перфторированного пропилена. Во-вторых, глобулярная надмолекулярная структура каучука (рис. 4) предопределяет области с наиболее рыхлой упаковкой макромолекул, где и возможно сосредоточение ϵ -капролактam и ТМП, и наконец, их содержание в смеси незначительно – чуть более 1 %. Таким образом, их роль межструктурной «смазки» вполне вероятна.

Как показывает статистический анализ реометрических испытаний (часть данных приведена в табл. 4 – это значения индукционных

периодов составов 2, 3 в сравнении с составами 5, 6), вулканизирующие агенты, находясь в расплаве с ϵ -капролактамом обеспечивают эласто-

мерным композициям более длительный индукционный период, чем период для композиции с раздельным вводом компонентов в каучук.

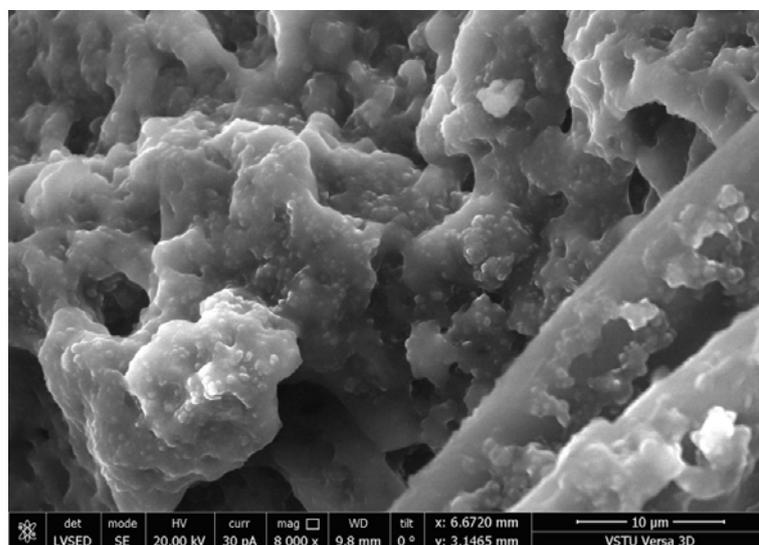


Рис. 4. Микрофотография структуры фторкаучука СКФ-26 (микроскоп Versa 3D DualBeam)

Таблица 4

Реометрические характеристики резиновых смесей на основе СКФ-26 (ГОСТ Р 54547-2011)

Показатель	Составы резиновых смесей						
	1	2	3	4	5	6	7
Минимальный крутящий момент, M_{\min} , Кгсм	4,2	8,1	8,0	9,8	3,7	3,4	6,8
Максимальный крутящий момент, M_{\max} , Кгсм	12,5	22,6	29,5	26,2	14,9	24,3	19,9
Разность максимального и минимального крутящих моментов, ΔM , Кгсм	8,3	14,5	21,5	16,4	11,2	20,9	13,1
Индукционный период, τ_5 , мин	0,15	0,93	0,89	0,55	0,88	0,7	0,18
Оптимальное время вулканизации, τ_{90} , мин	40	27,7	12,9	27,1	21,9	13,4	25,3
Показатель скорости вулканизации, R_v , мин ⁻¹	-	0,15	0,22	0,14	0,13	0,22	0,13

Существенное увеличение прочности резин, как следует из табл. 3, при сравнении с контрольной смесью происходит только с использованием вулканизирующих систем в виде капсул. Причем наиболее совершенных по форме. Они находятся в составах 2, 3 и 4, и по сравнению с несовершенными – в составе 7 (см. фото рис. 1, б) способствуют увеличению прочности на 30 %. При раздельном вводе всех компонентов капсул в каучук (составы 5, 6) эффект повышения прочности еще более отличается, хотя синергизм в действии гидроксилсодержащих соединений с бифургином заметен. Так, отдельно ТМП способен структурировать каучук с получением вулканизатов прочностью не более 9 МПа (в статье эти данные не приведены),

а бифургин, находясь в резиновой смеси (состав 1), – 13 МПа.

Принимая во внимание целостность капсул во время приготовления резиновой смеси, и, таким образом, некоторое запаздывание вулканизирующих агентов, находящихся в капсуле, к процессу структурирования, нельзя, по-видимому, исключить влияние термодинамических причин, оказывающих влияние на состояние капсул и, как следствие этого, на физико-механические свойства вулканизатов.

Рассматривая капсулу как изолированную систему, можно допустить, что изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) капсул, находящихся под действием ударных нагрузок со стороны шаров, будет зависеть от изменения энтропии (ΔS) [4].

Для этого проанализируем состояние капсул с момента ее формирования до окончания действия ударных нагрузок. Изменение энтальпии капсул (ΔH) незначительно, судя по показаниям термометра, погружаемого периодически в массу капсул, находящихся в мельнице. Тогда изменение энтропии капсулы в изолированной системе после окончательного действия ударных нагрузок можно представить как

$$\Delta S = S_2 - S_1 < 0,$$

где S_2 – энтропия состояния капсулы после действия нагрузок, S_1 – энтропия на момент полного формирования капсулы. Принимая $\Delta H \approx 0$, можно выразить уравнение Гиббса следующим образом: $\Delta G = -T\Delta S$. Следовательно $\Delta G > 0$, т. е. самопроизвольный процесс в этой изолированной системе невозможен. Принимая во внимание, что преимущественное разрушение капсул происходит в основном периоде вулканизации, при температуре 160–165 °С и давлении, создаваемого термическим расширением резиновой смеси, для капсулированного вещества можно записать:

$$\Delta S = S_2 - S_1 > 0,$$

где S_2 – энтропия микросостояний компонентов капсулированного вещества после разрушения оболочки капсул, S_1 – энтропия макросостояния капсулированного вещества до разрушения оболочки. Принимая во внимание постоянство температуры во всей эластомерной композиции, в том числе и в капсуле, можно записать $\Delta H \approx 0$, а $\Delta G = -T\Delta S < 0$, т. е. система остается изолированной (в окружении макромолекул), но процесс термодинамически возможен. При этом разрушение капсул может иметь взрывной характер, что, естественно, приведет к увеличению контактов реакционноспособных центров и, в итоге, к получению высокопрочных резин.

Таким образом, анализ полученных результатов исследований и практическая их реализация позволяет сделать следующий основной вывод:

для синергизма гидроксилсодержащих соединений и бифургина не вполне достаточно их совместного пребывания в каучуке после раздельного введения в последний, наибольший эффект взаимодействия может быть достигнут при введении в каучук капсул, в которых эти вещества находятся в расплаве с ϵ -капролактамом, с оболочкой из тонкодисперсных частиц – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Способ повышения эксплуатационных свойств эластомеров СКФ-26 / А. Ф. Пучков [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 81–85.
2. Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
3. Козлов, П. В. Физико-химические основы пластификации полимеров / П. В. Козлов, С. П. Папков. – М.: Химия, 1982. – 224 с.
4. Пучков, А. Ф. О возможных эффектах при капсулировании вязких ингредиентов / А. Ф. Пучков, С. В. Туренко // Каучук и резина – 2007. – № 5. – С. 20–22.

REFERENCES

1. Sposob povysheniya ekspluatatsionnykh svoystv elastomerov SKF-26 / A. F. Puchkov [i dr.] // Izvestiya VolgGTU: nauchnyj zhurnal №12 / VolgGTU. – Volgograd, 2019. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monerov i polimernykh materialov»). – S. 81-85.
2. Novickaya, S. P. Ftorelastomery/ S. P. Novickaya, Z.N. Nudel'man, A. A. Doncov. – M.: Himiya, 1988. – 240 s.
3. Kozlov, P. V. Fiziko-himicheskie osnovy plastifikatsii polimerov / P. V. Kozlov, S. P. Papkov. – M.: Himiya, 1982. – 224 s.
4. Puchkov, A. F. O vozmozhnykh effektah pri kapsulirovanii vyazkiykh ingredientov / A. F. Puchkov, S. V. Turenko // Kauchuk i rezina – 2007. - № 5. – S. 20-22.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, D. A. Kutsov², A. N. Kutsov², I. M. Gritsun¹

THE CONDITIONS FOR SYNERGISM BIFURGIN WITH HYDROXYL – BEARING SUBSTANCES IN VULCANISATION OF SKF-26

¹Volzhsky Politechnical Institute (branch)

Volgograd State Technical University

²Limited liability company «Intov-Elast», Volzhsky

Abstract. We consider the possibility of increasing the synergy of bifurgine with hydroxyl- containing substances during the vulcanization of SKF-26 by introducing capsules into the rubber, in which these substances are in the melt with ϵ -caprolactam, with a shell of fine particles.

Keywords: eutectic melts of hydroxyl-containing substances with ϵ -caprolactam, encapsulation of melts, elastomeric compositions with SCF-26, properties of compositions.

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-70-75

*А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Д. А. Куцов²,
А. Н. Куцов², В. А. Ковалев¹, Н. Д. Прокопенко¹*

**КОМПОЗИЦИИ ПРИРОДНЫХ МАГНИЙ- И АЛЮМОСИЛИКАТОВ
С ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИМИ РАСПЛАВАМИ В КАЧЕСТВЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК К РЕЗИНАМ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА СКФ-26**

¹ Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

² ООО «Интов-Эласт» г. Волжский, Россия

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматривается возможность усиления вулканизатов на основе каучука СКФ-26 при использовании композиций магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами с образованием комплексных соединений, комплексообразователями в которых являются элементы наночастиц силикатов.

Ключевые слова: усиление вулканизатов, асбест хризотилловый, бентонит, наночастицы силикатов, лактамсодержащий расплав.

Оригинальные свойства расплавов ε -капролактама с производными *n*-фенилендиаминна – исключительная проникающая способность, свойство поверхностно-активных веществ, способность к образованию комплексных соединений [1], были использованы для получения технологических добавок в виде композиций с некоторыми природными магний- и алюмосиликатами. Так, в запатентованном решении [2], комплекс, представляющий собой эвтектический расплав ε -капролактама *N'*-изопропил-*N*-фенил-*n*-фенилендиамином (IPPD) был использован для диспергирования асбеста хризотилового (АХ). Затем диспергированный АХ (ДАХ) вводился в эластомерную композицию на основе НК, где ДАХ выполнял функцию своеобразного проводника флюидов, под действием которых набухла пакерная манжета. В описании патента [2] отмечают, что применяемый для диспергирования АХ лактамсодержащий комплекс оказывает аппретирующее действие, способствующее совмещению волокон АХ с каучуком, но не отмечают при этом усиление вулканизатов на основе НК. Однако при использовании ДАХ в эластомерных композициях на основе СКФ-26 для их вулканизатов характерно значительное увеличение условной прочности при растяжении, при одновременном снижении относительного удлинения [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проводились исследования композиции алюмосиликата (бентонита) с расплавом (далее по тексту расплав МБ), состоящим из ε -капролактама, IPPD и бифургина (*N,N'*-бис-(фур-

фулиден)-1,6-гексаметилендиимин), как одного из основных вулканизирующих агентов каучука СКФ-26. Композиции с бентонитом готовились в стеклянных или фарфоровых реакторах. После того, как засыпали в реактор расчетное количество бентонита и заливали – расплава МБ, массу легкими движениями стеклянной палочкой, чтобы не нарушить геометрическую анизотропию пластинок перемешивали до получения гомогенной пасты (ПМБ). Расплав МБ готовили предварительно в фарфоровом реакторе с фторопластовой мешалкой при 70 ± 5 °С в течение 30–40 мин и эвтектическом соотношении ε -капролактама, IPPD и бифургина соответственно, % масс. 40 : 40 : 20. После охлаждения до комнатной температуры определяли вязкость расплава МБ с помощью вискозиметра Брукфильда DV-II+PRO с использованием шпинделя № 7. В температурном интервале 18–25 °С, расплав имел вязкость 850–3000 сПз.

Элементный анализ проводился действием водного раствора Na_2CO_3 на фильтрат. При этом наблюдалось выпадение хлопьев грязно-вато-белого цвета.

В течение пяти суток наблюдения расплав оставался легкоподвижной жидкостью без явных признаков выкристаллизации какого-либо из его компонентов. В свою очередь, за пастой ПМБ велись наблюдения в течение семи суток. После чего одна часть пасты отбиралась для проведения физико-химических методов анализа, другая – смешивалась с бентонитом в соотношении, % масс: 60 : 40 для получения порошкообразной формы продукта (далее ПМБ-П), который затем отправлялся на участок приго-

товления смесей на основе СКФ-26. Параллельно оставшаяся часть пасты ПМБ подвергалась в течение 30, 60 и 90 мин температурно-механическому воздействию со стороны фторопластовой мешалки якорного типа, вращающейся со скоростью 60 об./мин, находясь в фарфоровом реакторе емкостью 500 см³ со степенью заполнения объема реактора 80–90 %. Таким образом, в определенной степени, имитировалась возможность протекания механо-химических процессов в пасте при переработке ее с каучуком. После четырех суток хранения в отсутствие механического воздействия, пробы паст массой 0,5000 г помещали на фильтр «синяя лента» и промывали через каждые сутки ацетоном порциями по 25 мл. Всего было сделано три промывания. Оптическую плотность фильтрата определяли на фотоколориметре КФК-2. Фильтрат выливался в чашку Петри, а оставшаяся на дне после улетучивания ацетона пленка смолоподобного вещества с вкраплениями темного цвета, фотографировалась. Вкрапления извлекались из смолы шпателем для элементного анализа с помощью электронного микроскопа 3D Versa.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При диспергировании асбеста хризотилового получается продукт, визуально похожий на порошок, однако под микроскопом, видно, что частицы ДАХ сохраняют волокнистую форму (рис. 1). На фото, наряду с отдельными переплетными микроволокнами, видны их скопления. При этом скопления легко разрушаются при встряхивании продукта.

Как следует из данных табл. 1, приведенные высокие значения прочности достигаются при относительно большом содержании ДАХ. При этом, необходимо отметить, что прямое введение АХ марки № 7 в каучук (эта марка исполь-

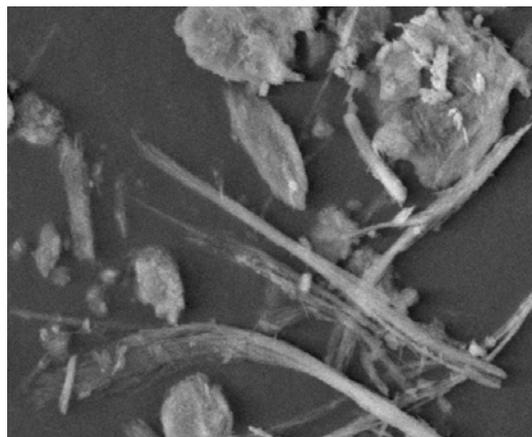


Рис. 1. ДАХ под электронным микроскопом 3D Versa. Масштаб на фото: 1см – 40 мкм

зовалась и для получения ДАХ), даже при дозировке АХ не более 10 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, приносит определенные технологические трудности. Прежде всего процесс приготовления резиновой смеси на валковом оборудовании не производительно затягивается из-за комкования волокон. В свою очередь, плохое распределение волокон в каучуке не способствует увеличению прочностных свойств вулканизата. Все эти факторы могут свидетельствовать о том, что используемый комплекс для диспергирования АХ не только глубоко проникает в частицы асбеста хризотилового, но и претерпевает изменения за счет хемосорбционных явлений, принимая во внимания большие сдвиговые усилия при многократном пропускании асбеста хризотилового, совместно с расплавом, через нулевой зазор валкового оборудования. Подобные хемосорбционные явления при такой обработке материала известны. Так, например, при смешении каучуков с активными марками технического углерода возникает углерод-каучуковый гель [5].

Таблица 1

Физико-механические показатели вулканизатов на основе СКФ-26

Наименование показателя	Вулканизаты (смеси)			
	1	2	3	4
Условная прочность при растяжении, МПа	15,8	20,1	22,4	23,9
Относительное удлинение, %	350	100	80	60
Остаточное удлинение, %	2	4	4	4
Соппротивление раздиру, кН/м	18	35	41	39
Твердость, Шор А	70	90	92	95

Примечания: вулканизат 1 содержит: 20 масс. ч. технического углерода (Т-900); 3 масс. ч. бифургина; 4 масс. ч. MgO; 6 масс. ч. Ca(OH)₂; 0 масс. ч. ДАХ; вулканизаты 2, 3, 4 содержат, соответственно: 20 масс. ч. технического углерода (Т-900); 3 масс. ч. бифургина; 4 масс. ч. MgO; 6 масс. ч. Ca(OH)₂ и 20, 40, 60 масс. ч. ДАХ на 100 масс. ч. каучука.

Глубокое проникновение расплава может быть обусловлено возможностью его движения в трубчатых каналах частиц асбеста АХ под действием капиллярных сил. Именно суммарный энергетический потенциал, от движения в каналах и сдвиговых усилий, позволяет конкретизировать хемосорбционные явления, в области контакта наночастиц АХ и расплава, образованием комплексных соединений.

Примером протекания подобных явлений и их усиливающего влияния на формирование структуры и свойства вулканизатов на основе СКФ-26, является композиция алюмосиликата (бентонита) с расплавом МБ, при этом бифургин способен усиливать свое структурирующее действие в присутствии лактамсодержащих комплексов [4]. Бентонит, как известно [6], – алюмосиликат ($Al_2O_3 \times 4Si_2O \times nH_2O$), частицы которого состоят из тонких пластинок и чешуек, образующих пачки, в которых пластинки отстают друг от друга на расстоянии до 100 нм.

Учитывая структурные особенности бентонита и проведенные с этих позиций исследования [7], нельзя исключить способность бентонита аккумулировать тройной расплав при

длительном хранении композиции или при термомеханическом воздействии на нее, а также протекание хемосорбционных явлений, таких же, как в опытах с АХ.

Результаты анализа пасты ПМБ после 90 мин механического воздействия на нее показали, что находясь в реакторе с вращающейся мешалкой, при 70 ± 5 °С, паста ведет себя подобно жидкости с вязкостью 400–600 сПз. После механического воздействия и хранения при комнатной температуре в течение суток, паста остается со свойствами жидкости, но уже через четверо суток вязкость пасты возрастает практически на два порядка (см. табл. 2). При такой консистенции паста уже не истекает из реактора. Можно предположить, что пластинки бентонита под действием дисперсионной среды и механического воздействия разрушаются до частиц наноуровня. В таком случае возможно образование комплексных соединений, при этом способствовать образованию комплексного соединения могут следующие характеристические данные исследуемой пасты - наличие элементов d - подуровня, кислотный характер бентонита, присутствие нейтральных молекул в дисперсионной среде.

Таблица 2

Оптическая плотность фильтратов и вязкость по Брукфильду паст ПМБ

Время механического воздействия, мин	Оптическая плотность фильтрата	Вязкость, сПз	
		Через сутки после прекращения механического воздействия	Через 4 суток после прекращения механического воздействия
30	0,75	2400	$100 \cdot 10^3$
60	0,8	5000	$200 \cdot 10^3$
90	0,9	9000	$320 \cdot 10^3$

В табл. 2 приведены значения вязкости по Брукфильду проб пасты ПМБ, подвергнутой механическому воздействию в течение 30, 60 и 90 мин, а также оптическая плотность фильтратов после промывания проб ацетоном.

При этом возможно образование координационных полимеров, в виде цепочечных структур из нескольких комплексообразователей. Это, в свою очередь, объясняет радикальное изменение вязкости ПМБ в целом. По всей вероятности, образовавшиеся структуры растворяются в ацетоне в процессе промывания проб на фильтре, а в фильтрате, после улетучивания ацетона, они видны на рис. 2 в виде размытых гелеобразований темного цвета. Фильтрат чистого бентонита не меняет окраску, а после улетучивания ацетона на дне чашки не наблюдает-

ся смолоподобного вещества в отличие от фильтрата ПМБ.

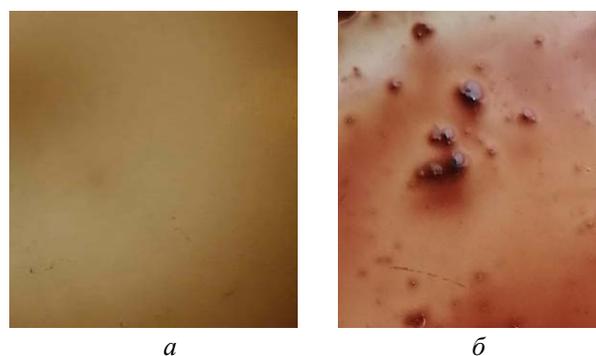


Рис. 2. Фото фильтратов после промывания проб ПМБ ацетоном:

a – до улетучивания ацетона; *б* – после улетучивания ацетона

Анализ показывает, что после действия водного раствора Na_2CO_3 на фильтрат происходит выпадение хлопьев грязновато-белого цвета. Вполне вероятно, что это может быть гидроксид алюминия – $\text{Al}(\text{OH})_3$, что подтверждает возможность образования комплексных соединений с комплексообразователем – Al , которые в виде наночастиц проходят через поры фильтра «синяя лента».

Можно привлечь весомый аргумент в пользу образования наночастиц бентонита, и далее – комплексных соединений с комплексообразователями – Al или Si этих частиц, под действием дисперсионной среды и механического воздействия. Так, представленные в табл. 3 данные физико-механических свойств свидетельствуют, что прочность вулканизатов наибольшая при использовании ПМБ-П.

Таблица 3

Составы и физико-механические свойства наполненных вулканизатов

Ингредиенты	Составы, масс. ч.	
	1	2
Каучук СКФ-26	100,00	100,00
MgO	4,00	4,00
Ca(OH) ₂	6,00	6,00
Бифургин	3,00	–
Бентонит	40,00	
ПМБ-П		40,00
Физико-механические свойства		
Условная прочность при растяжении, МПа	12,7	18,3
Относительное удлинение при разрыве, %	210	110
Остаточное удлинение, %	6	2
Твердость, Шор А	81	82
ОДС, %	33	25

Если сравнивать эти вулканизаты с вулканизатами, наполненными высокоактивными марками технического углерода (ТУ), впрочем, как и марками неактивного наполнителя, такого как бентонит, то можно сделать вывод, что для вулканизатов на основе СКФ-26 недостаточно применять только наполнители с частицами наноразмеров. На практике усиление активными марками ТУ резин на основе СКФ-26 не происходит. Вероятно, это результат отсутствия химических связей между частицами ТУ и каучуком. В то же время для наночастиц ПМБ-П, как следует из схемы рис. 3, образование таких связей возможно. Как известно [8], отщепление HF от винилиденфторидного звена и образование двойной связи может привести к взаимодействию этого звена с атомом азота бифургина, находящегося, как показано на схе-

ме, первой стадии процесса, в лигандной сфере комплекса. На второй стадии возможно отщепление водорода от атома азота IPPD и присоединение водорода к фурфулиденовому радикалу. В свою очередь IPPD, который также находится в лигандной сфере, посредством атома азота присоединяется к винилиденфторидному звену.

Вполне вероятно, что образование сшивок между макромолекулами каучука не исключает их физической адсорбции на наночастицах бентонита. В таком случае, пользуясь общими представлениями об усилении каучука ТУ [9], механизм усиления, в данном случае, можно объяснить возможностью диссипации перенапряжений за счет разрыва относительно слабых координационных связей, не исключая целостность пространственной сетки.

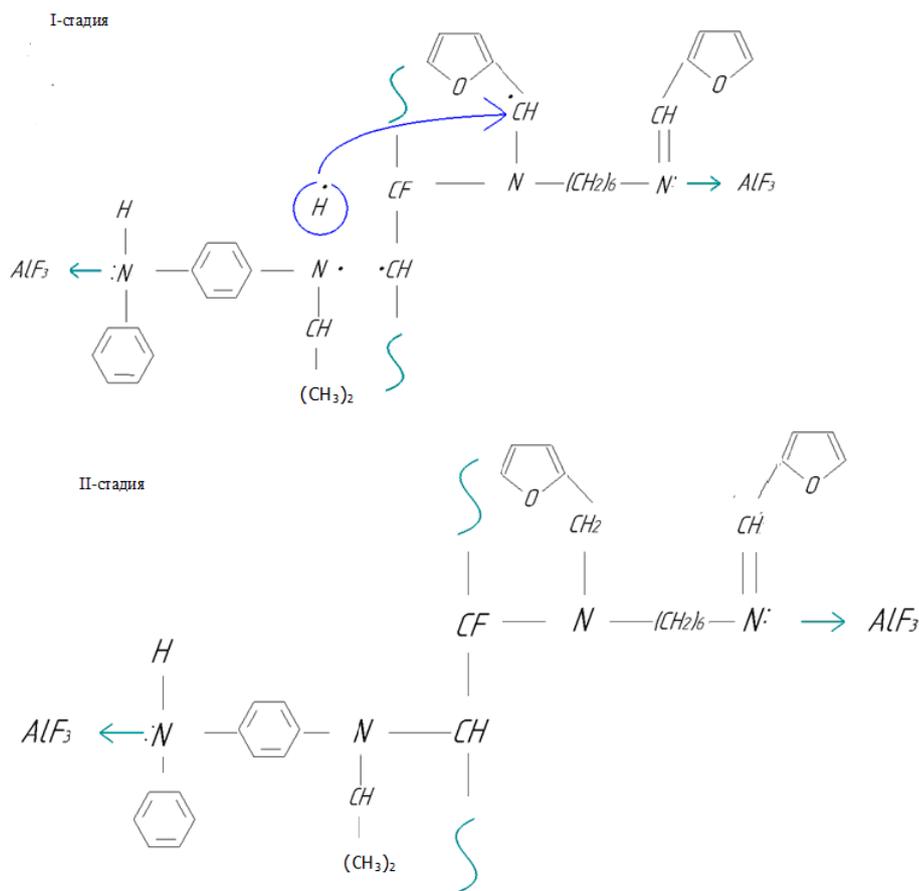


Рис. 3. Схема образования структуры вулканизата СКФ-26

Пр и м е ч а н и е : Соль AlF₃ образуется от действия HF на наночастицу бентонита.

Таким образом, эффект усиления вулканизатов на основе СКФ-26 при использовании композиций магний- и алюмосиликатов с лактамсодержащими расплавами, можно объяснить образованием комплексных соединений, комплексообразователями в которых являются элементы наночастиц силикатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Спиридонова, М. П. Эластомерные материалы, содержащие молекулярные комплексы и комплексные соединения с ϵ -капролактамом: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.06. – Волгоград, 2019. – 352 с.
2. Пат. 2700606 РФ, МПК С 08 L 9/02 Резиновая смесь для манжеты пакового устройства, разбухающая в водном растворе NaCl или CaCl₂ с концентрацией не более 25 % / Пучков А. Ф., Куцов А. Н., Куцов Д. А. – Заявл. 23.07.2018; опубл. 23.07.2019.
3. Пучков, А. Ф. Разработка высокопрочных уплотнительных элементов для пакового оборудования на основе СКФ-26 / А. Ф. Пучков, В. А. Ковалев, Д. А. Куцов // XXIX Менделеевская конференция молодых ученых: сб. тез. докл. – РИЦ ИГХТУ, 2019. – С. 99.
4. Пат. 2656491 РФ, МПК С 08 L 27/20. Вулканизуемая резиновая смесь на основе фторкаучука / Пучков А. Ф. – Заявл. 11.05.2017; опубл. 05.06.2018.

5. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3 / В. А. Кабанов (глав. ред.), М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев и др. // Сов. Энци. – 1977. – 152 с.

6. Корнев, В. А. Сравнительная оценка структуры частиц и адсорбционных свойств шунгита и бентонита / В. А. Корнев, Ю. Н. Рыбаков, С. И. Чириков // Вестник науки и образования. – 2015. – № 9 (11). – С. 20–23.

7. Пат. 2279450 РФ, МПК С 08 К 13/02 Композитный противостаритель для резин / Пучков А. Ф., Тугорский И. А., Покидько Б. В. – Заявл. 11.01.2005; опубл. 10.07.2006.

8. Новицкая, С. П. Фторэластомеры / С. П. Новицкая, З. Н. Нудельман, А. А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 с.

9. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1967. – 216 с.

REFERENCES

1. Spiridonova, M.P. Elastomernyye materialy, sodержashchiye molekulyarnyye komplekсы i kompleksnyye soyedineniya s ϵ -kaprolaktamom: dissertatsiya...doktora tekhnicheskikh nauk: 02.00.06. -Volgograd. 2019. -352 s.
2. Pat. 2700606 RF. MPK C 08 L 9/02 Rezinovaya smes dlya manzhety pakernogo ustroystva. razbukhayushchaya v vodnom rastvore NaCl ili CaCl₂s kontsentratsiyey ne boleye 25% / Puchkov A.F., Kutsov A.N. Kutsov D.A. Zayavl. 23.07.2018; opubl. 23.07.2019.
3. Puchkov A.F. Razrabotka vysokoprochnykh uplotnitelnykh elementov dlya pakernogo oborudovaniya na osnove SKF-26 / A.F. Puchkov. V.A. Kovalev. D.A. Kutsov // XXIX

Mendelevskaya konferentsiya molodykh uchenykh: sbornik tezisev dokladov. – RITs IGKhTU. 2019. – s. 99.

4. Pat. 2656491 RF. MPK S 08 L 27/20. Vulkanizuyemaya rezinovaya smes na osnove ftorkauchuka / Puchkov A.F. Zayavl. 11.05.2017; opubl. 05.06.2018.

5. Kabanov V.A. Entsiklopediya polimerov. V 3 t. T.3 / V.A. Kabanov (glav. red.). M.S Akutin. N.F. Bakeyev i dr. // Sov. Ents. – 1977. – 152 s.

6. Kornev V.A. Sravnitel'naya otsenka struktury chastits i adsorbtsionnykh svoystv shungita i bentonita /V.A. Kornev.

Yu.N. Rybakov. S.I. Chirikov // Vestnik nauki i obrazovaniya. 2015. № 9 (11). s. 20-23.

7. Pat. 2279450 RF. MPK S 08 K 13/02 Kompozitnyy protivostaritel dlya rezin / Puchkov A.F., Tutorskiy I.A., Pokidko B.V. Zayavl. 11.01.2005; opubl. 10.07.2006.

8. Novitskaya. S.P. Ftorelastomery / S.P. Novitskaya. Z.N. Nudelman. A.A. Dontsov.// - M.: Khimiya. 1988.- 240s.

9. Pechkovskaya. K.A. Sazha kak usilitel kauchuka. M.: Khimiya. 1967. - 216 s.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, D. A. Kutsov², A. N. Kutsov², V. A. Kovalev¹, N. D. Prokopenko¹

COMPOSITIONS OF NATURAL MAGNESIUM, - AND ALUMINOSILICATES WITH ACTS CONTAINING MELTS AS TECHNOLOGICAL ADDITIVES TO RUBBERS BASED ON SKF-26 RUBBER

¹ Volzhsky Politechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

² ООО «Intov-Elast»

The possibility of strengthening vulcanizates based on SCF-26 using compositions of magnesium, - and aluminosilicates with lactam-containing melts with the formation of complex compounds, the complexing agents of which are elements of silicate nanoparticles.

Keywords: vulcanization of rubbers, chrysotile asbestos, bentonite, filler nanoparticles

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-75-79

А. Ф. Пучков¹, М. П. Спиридонова¹, Е. С. Райко¹, В. А. Ковалев¹, Д. А. Куцов²

БЕНТОНИТОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЯ ПРОЛОНГИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

¹ Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

² ООО «Эластомерные композиционные материалы» г. Волжский, Россия

E-mail: mspiridonova@list.ru

Исследования показали, что бентонитовая композиция, представленная аккумулярованным в мезопорах и крупных порах бентонита расплавом противостарителей ε-капролактама с производными п-фенилендиамин является эффективным противостарителем для резин.

Ключевые слова: бентонитовая композиция, расплав противостарителей, термоокислительное старение, пролонгирующие защитные функции.

Как известно, пролонгирующее защитные функции молекулярных комплексов ε-капролактама с производными п-фенилендиамин, в частности с N'-изопропил-N-фенил-п-фенилендиамин (IPPD) [1], зависят не только от достаточно прочного молекулярного контакта компонентов комплекса за счет водородных связей, но и от подбора для этих комплексов своеобразных «депо». «Депо» могут быть созданы капсулированием комплексов коллоидной кремнекислотой [2] или пластификацией этими комплексами поливинилхлорида (ПВХ) с последующей желатинизацией систем в целом [3].

Предполагалось, что приемлемыми для соз-

дания «депо» могут явиться поры и мезопоры монтмориллонита (бентонита) [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался бентонит курганского месторождения с содержанием в соответствии с ТУ 39-0147001-105-93, монтмориллонита более 80 %. Молекулярный комплекс расплава ε-капролактама с N'-изопропил-N-фенил-п-фенилендиамин (IPPD) готовился в равномассовом соотношении при температуре 70 ± 5 °С в фарфоровом реакторе с использованием фторопластовой мешалки. Условия эксперимента предполагали заполнение различного рода пор

бентонита расплавом без значительных механических и температурных воздействий на пасту, предупреждая, тем самым, возможность разрушения структуры бентонита. Для этого в стеклянный стакан засыпался бентонит массой 50 г, затем приливали расплав также массой 50 г, и после легкого перемешивания всей массы фарфоровой ложкой, приготовленную таким образом пасту (далее ПБ) оставляли на хранение с целью проведения дальнейших испытаний.

Количественное определение аккумулярованного в бентоните расплава осуществлялось посредством отмывания проб пасты (проба, массой около 1 г, взвешенная с точностью до четвертого знака, помещалась на фильтр с «синяя лента») ацетоном до постоянного значения массы пробы (каждый раз использовалось 20 мл ацетона).

Исследование бентонита и паст бентонита с аккумулярованным в нем расплавом противостарителей ϵ -капролактама с производными п-фенилендиамина проводилось с помощью электронного сканирующего микроскопа 3D Versa при увеличении 40000 и 50000.

Резиновые смеси готовились в резиносмесителе Brabender. Вулканизация резин осуществлялась в режиме $155\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15\text{ мин}$. Физико-механические показатели резин определялись по ГОСТ 270-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Монтмориллонит относится к классу слоистых силикатов с расширяющейся структурной ячейкой, имеет первичные плоскопараллельные поры переменной толщины порядка 0,1–0,8 нм. Кристаллиты монтмориллонита характеризуются вторичными мезопорами (поры средних размеров до 30 нм), а также более крупными до 100 нм. Конкретный размер этих пор зависит от вида сорбируемого вещества и условий сорбции [4].

Как отмечают авторы [4], в структуре пачек монтмориллонита имеется межслоевое пространство, в котором сосредоточены обменные катионы, что является физической и физико-химической основой сорбционной активности бентонитовых глинистых пород (рис. 1).

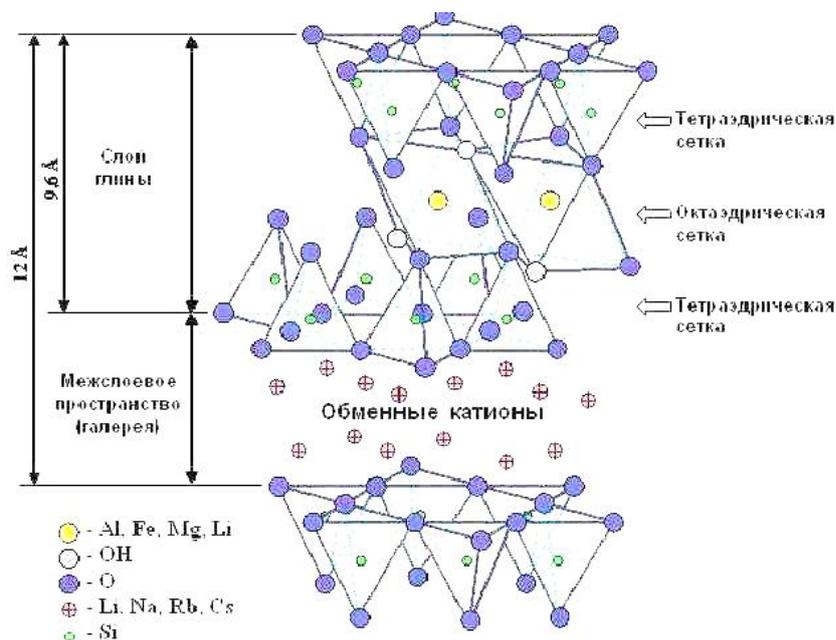


Рис. 1. Структура частиц монтмориллонитовой глины

Таким образом, минералы группы монтмориллонитов – бентониты, представляют большой научный и практический интерес, как например [5], сорбенты для сбора проливов на территориях перекачивания и хранения нефтепродуктов, а в нашем случае, создания компо-

зиции бентонита с аккумулярованным в нем расплавом противостарителей ϵ -капролактама с производными п-фенилендиамина.

Заполнение мезопор и крупных пор бентонита возможно, вследствие проникающей способности лактамсодержащих комплексов, рис. 2 [6].

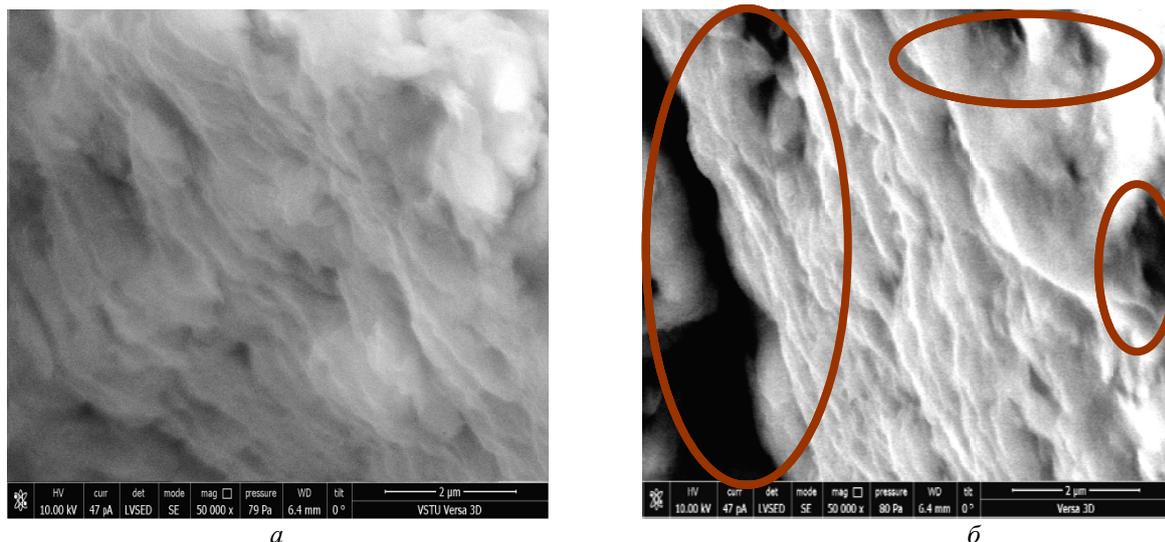


Рис. 2. Фотографии бентонита (а) и пасты ПБ-1(б), полученные с помощью микроскопа 3DVersa
*Обведено возможное заполнение расплавом мезопор и крупных пор бентонита

Как видно из фото (рис. 2), заполнение бентонита, представленного слоистой структурой (рис. 2, а) расплавом, происходит, по всей вероятности, в наиболее доступных местах – в мезопорах и крупных порах (рис. 2, б). При этом, учитывая сохранность слоистой структуры, мелкие поры (рис. 2, б) в данных условиях эксперимента остаются, по-видимому, не доступными для расплава.

В табл. 1 представлена кинетика отмыwania проб пасты ацетоном, хранившихся в течение 1–3 суток.

Таблица 1

Результаты отмыwania систем бентонита с молекулярным комплексом

Время экспозиции образцов, ч	Состав
	Двойной расплав, потеря массы, %
24	44
48	42
72	38

Как следует из представленных в табл. 1 данных, количество отмываемого вещества уменьшается со временем хранения пасты, т. е. заполнение мезопор и крупных пор происходит в первые сутки, а затем возможно протекание сложных процессов – разрушение исходной структуры бентонита (рис. 3) вплоть, до образования относительно нестойких комплексных соединений [6], во внутренней сфере которых могут находиться ε-капролактамы и IPPD.

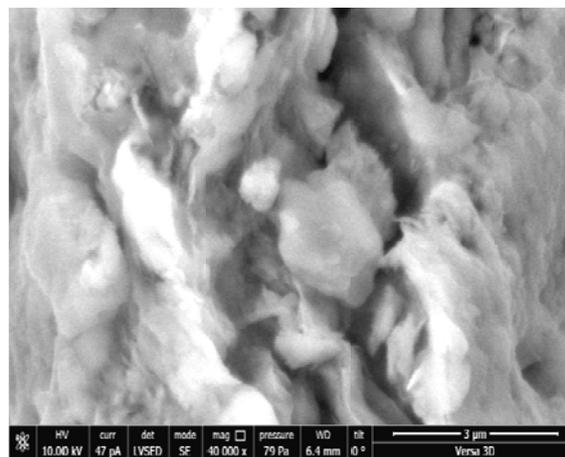


Рис. 3. Фотография пасты ПБ-1 после 72 часов экспозиции

Бентонит – $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$, по своей химической природе относится к полигетерокислотам [7]. Наличие в бентоните окислов других элементов (Fe, Cu, Na и др.) в присутствии лактамсодержащего расплава может привести к солеобразованию и последующему вхождению ε-капролактама и IPPD во внутреннюю сферу комплекса, где комплексообразователями могут явиться не только атомы Al. Возможно также образование полиметакремниевой кислоты – $H_2[-O-SiO_2 \dots SiO_2-O-]$. Возможность образования комплексных солей в лактамсодержащих расплавах, как и возможность их практической реализации, доказаны [1–3, 6].

Об относительной нестойкости комплексов в массиве бентонита свидетельствуют опыты с ацетоновыми суспензиями чистого бентонита

и его пасты. Пробы с суспензиями концентрацией 5 % масс. ч. помещались в делительную воронку, встряхивались и оставлялись на сутки. Суспензия пасты, как видно на рис. 4, разделилась на визуально наблюдаемые три слоя: 1 – нижний, представленный плотным осадком; 2 – средний – рыхлым; 3 – верхний жидкий с темной окраской. В то же время из суспензии чистого бентонита выпавший осадок не имел

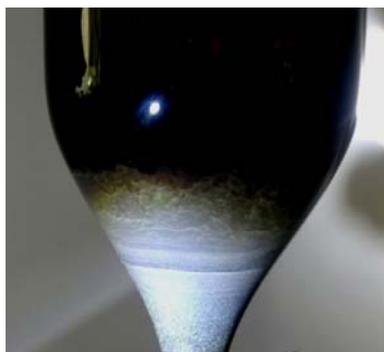


Рис. 4. Суспензия бентонита с расплавом в делительной воронке

каких-либо видимых границ раздела (воронка с его суспензией не приведена).

Ниже приведены экспериментальные данные (табл. 2, 3), подтверждающие эффективную защиту резин, экспонируемых в условиях термоокислительного старения (воздух 100 °С, 72 и 96 часов). Резины были приготовлены на основе синтетического изопренового каучука – СКИ-3. Контрольная резиновая смесь, наполненная техническим углеродом (ТУ П-324), – смесь стандартной рецептуры [8]. Опытная – с ПБ-1. В свою очередь, ПБ-1 – композиция пасты ПБ с бентонитом в соотношении, масс. ч. : 20:80. Элементарный расчет показывает, что общее количество противостарительной группы, представленной ϵ -капролактамом – противостарителем превентивного действия и IPPD – обрывающего цепь окисления составляют 0,3 масс. частей на 100,0 масс. ч. каучука, против 1,0 масс. ч. IPPD в контрольной смеси.

В табл. 2 представлены данные испытаний контрольной и опытной резиновых смесей.

Таблица 2

Физико-механические показатели резин на основе каучука СКИ-3

Физико-механические показатели	Составы	
	Контрольная	Опытная с ПБ-1
Условное напряжение при 100 % удлинении, МПа	1,8	1,5
Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа	8,5	7,2
Условная прочность при растяжении, МПа	18,7	17,5
Относительное удлинение, %	502	410
Остаточное удлинение, %	11	12
Условная прочность при растяжении после старения в воздухе при 100 °С, МПа		
– в течение 72 ч	12,4	13,5
– в течение 96 ч	10,1	11,8
Изменение показателей после старения в воздухе при 100 °С, %		
в течение 72 ч:		
– условной прочности при растяжении	–34	–23
– относительного удлинения	–32	–15
в течение 96 ч:		
– условной прочности при растяжении	–46	–32
– относительного удлинения	–39	–30

Как следует из представленных данных в табл. 2, вулканизаты резиновой смеси с ПБ-1 характеризуются несколько меньшими значениями физико-механических показателей. Однако абсолютные значения показателей после старения, условная прочность и относительное удлинение заметно выше по сравнению

с вулканизатами контрольной смеси, как меньше и изменение этих показателей, выраженное в процентном отношении к исходным значениям. Необходимо отметить пролонгирующий эффект от действия исследуемой системы – ПБ-1, который наблюдается после 96 часов старения контрольной и опытной резин.

ВЫВОДЫ

Анализируя данные термоокислительного старения, подчеркивая при этом наблюдаемый пролонгирующий эффект, можно констатировать факты возможного аккумуляирования расплава противостарителей в мезопорах и крупных порах бентонита и образования комплексных соединений, способствующих усилению защитных функций ϵ -капролактама и IPPD, причем их общее содержание в опытной резиновой смеси практически в три раза меньше по сравнению с IPPD – в контрольной.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Использование лактамсодержащего комплексного противостарителя в резинах / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Е. И. Бардина // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2014. – № 4. – С. 17–20.
2. Капсулирование лактамсодержащих расплавов кремнекислотными наполнителями различной степени дисперсности / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, А. О. Вдовина, В. В. Гарюнова // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (222) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 126–132.
3. Новый технологический прием для получения противостарителей пролонгирующего действия / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, В. А. Казначеева // Каучук и резина. – 2012. – № 3. – С. 24–28.
4. Анализ структуры различных бентонитов и возможности их использования в качестве сорбентов нефтепродуктов / А. В. Корнеев, Ю. Н. Рыбаков. – М.: ГосНИИ химонтология Минобороны России. – 2015. – С. 3.
5. Монтмориллонитовые сорбенты для сбора проливов в зонах хранения и перекачивания нефтепродуктов / Ю. Н. Рыбаков, В. А. Корнев, С. И. Чириков, Р. И. Кюн-нап // Велес. Киев: общественная организация «Фундация Экономических инициатив». – 2016. – № 1–2(31). – С. 47–51.
6. Спиридонова, М. П. Эластомерные материалы, со-

держащие молекулярные комплексы и комплексные соединения с ϵ -капролактамом: дис. ... д-ра техн. наук: 02.00.06. – Волгоград, 2019. – 352 с.

7. Никитина, Е. А. Гетерополисоединения / Е. А. Никитина. – М.: Госхимиздат, 1962. – 422 с.
8. Справочник резинщика. Материалы резинового производства: ред. коллегия: П. А. Захарченко [и др.]. – М.: Химия. – 1971. – С. 36–37.

REFERENCES

1. Ispol'zovanie laktamsoderzhashchego kompleksnogo protivostaritelya v rezinah / A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova, E.I. Bardina // Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. – 2014. - № 4. – s. 17-20.
2. Kapsulirovanie laktamsoderzhashchih rasplavov kremnekislottymi napolnitelyami razlichnoj stepeni dispersnosti / A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova, A.O. Vdovina, V.V. Garyunova // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiyai tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2018. - № 12 (222) Noyabr'. - С. 126-132.
3. Novyj tekhnologicheskij priyom dlya polucheniya protivostaritelej prolongiruyushchego dejstviya / A.F. Puchkov, M.P. Spiridonova, V.F. Kablov, V.A. Kaznacheeva // Kauchuk i rezina. - 2012. - № 3. - С. 24-28.
4. Analiz struktury razlichnyh bentonitov i vozmozhnosti ih ispol'zovaniya v kachestve sorbentov nefteproduktov / A.V. Korneev, YU.N. Rybakov // M.: GosNIHimontologiya Minoborony Rossii. – 2015. – s. 3.
5. Montmorillonitovye sorbenty dlya sbora proливov v zonah hraneniya i perekachivaniya nefteproduktov / YU.N. Rybakov, V.A. Kornev, S.I. CHirikov, R.I. Kyunnap // Veles. Kiev: obshchestvennaya organizaciya «Fundaciya Ekonomicheskikh iniciativ». -2016g. -№1-2(31).-s. 47-51.
6. Spiridonova, M.P. Elastomernye materialy, sodержashchie molekulyarnye komplekсы i kompleksnye soedineniya s ϵ -kaprolaktamom: dissertaciya...doktora tekhnicheskikh nauk: 02.00.06.-Volgograd, 2019.-352 s.
7. Geteropolisoedineniya /Nikitina, E.A. // M.; Goskhimzdat, 1962. – 422 s.
8. Spravochnik rezinshchika. Materialy rezinovogo proizvodstva. Red.kollegiya: P. A. Zaharchenko [i dr.] M.: Himiya.- 1971g. s.36-37.

A. F. Puchkov¹, M. P. Spiridonova¹, E. S. Rayko¹, V. A. Kovalev¹, D. A. Kutsov²

BENTONITE COMPOSITION AS A PROLONGING ANTIOXIDANT

¹ Volzhsky Politechnical Institute (branch)

Volgograd State Technical University

² Elastomeric composite materials LLC*, Volzhsky

Abstract. Studies have shown that a bentonite composition represented by a melt of ϵ -caprolactam antioxidants with n-phenylenediamine derivatives accumulated in mesopores and large bentonite pores can be an effective antioxidant for rubbers.

Keywords: bentonite composition, anti-oxidant melt, thermo-oxidative aging, prolonging protective functions.

УДК 541.64+678

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-80-86

*Е. Б. Брюзгина, К. А. Белина, О. А. Макевнина, С. В. Киселева,
А. Г. Поликарпова, В. М. Ярцева, О. И. Тужиков*

**ВЛИЯНИЕ ТИПА МОДИФИКАЦИИ ХИТОЗАНА
КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НА СВОЙСТВА
СФОРМОВАННЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ***

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Исследованы особенности модификации кислоторастворимого хитозана карбонилсодержащими соединениями в растворе и методом поверхностной модификации сформованных материалов. Установлена зависимость реологических свойств растворов полисахарида от структуры углеводородного радикала модификатора. Сформованные пленки на основе иминохитозанов, получаемые взаимодействием полимера с альдегидами в растворе уксусной кислоты, обладают меньшими в сравнении с хитозановыми пленками, модифицированными поверхностно, гидрофобными и прочностными характеристиками. Показана возможность биоразложения полученных материалов, а также зависимость потери массы образцов от уровня гидрофильно-липофильного баланса, что может быть использовано при создании раневых покрытий с программируемой деградацией.

Ключевые слова: хитозан, пленочные материалы, матрицы для тканевой инженерии, альдегиды, основания Шиффа, лиофильные свойства, регулирование биодеструкции, биоразложение.

В последние двадцать лет наблюдается большой интерес к изучению свойств производного хитина – хитозана, получаемого из растительного и животного сырья [1–3]. Это связано, прежде всего, со способностью хитина и хитозана биоразлагаться не только в окружающей среде [4], но и в организме человека под воздействием ферментов [5], что позволяет использовать его в косметологии [6], фармакологии [7–8] и биомедицине [9–11].

Важнейшими свойствами хитозана являются биосовместимость, низкая токсичность, широкий спектр биологической активности, способность усиливать регенеративные процессы при заживлении ран [9]. Недостатком, ограничивающим более широкое применение хитозана, является нерастворимость в воде и водно-щелочных средах [12]. Хитозан способен растворяться только в подкисленных водных средах [13], а в водно-щелочных и физиологическом растворе только набухает, и изделия на его основе теряют форму. Для расширения функциональных свойств хитозана проводят его химическую модификацию в растворе [14, 15] или на поверхности сформованных материалов [16–17] (пленок, волокон, губок и др.), а также сшивку макромолекул полисахарида [18].

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, в которых описаны условия химической модификации поверхности пленок и волокон на основе хитозана, в том

числе и некоторыми низкомолекулярными альдегидами [14, 19–21]. Однако трудность сопоставительного анализа публикаций заключается в том, что в работах авторы используют в качестве исходного сырья образцы хитозана, различающиеся по происхождению, молекулярной массе и молекулярно-массовому распределению, степени деацетилирования, степени кристалличности и т. п. Перечисленные факторы влияют на деформационно-прочностные характеристики получаемых пленок и волокон, и на реакционную способность хитозана.

В настоящей работе используется хитозан из одной партии продукта. Кроме того, расширен набор применяющихся альдегидов, различающихся структурой углеводородного радикала модификатора, что позволило провести сравнительную оценку реакционной способности хитозана при его взаимодействии с альдегидами разного химического строения, а также выявить закономерности изменения физико-механических и лиофильных свойств пленок на основе модифицированного и исходного хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. Хитозан фирмы «Биопрогресс» ($M = 200$ кДа, степень деацетилирования 83 %); ледяная уксусная кислота (ч.д.а.); метанол (х.ч.); вода дистиллированная; гидроксид натрия (ч.д.а.); полиэтиленгликоль фирмы «Sigma-Aldrich» ($M=600$); пропионовый

альдегид (ПА, х.ч.); изовалериановый альдегид (ИВА, х.ч.); салициловый альдегид (СА, х.ч.).

Приготовление растворов для формования материалов на основе хитозана проводили по методике, описанной авторами ранее [17]. Для проведения модификации в растворы хитозана (2 %-ные) вводили при перемешивании альдегиды в количестве 0,5 % от массы полисахарида. Далее нагревали растворы до 40 °С при перемешивании в течение 6 часов.

Вискозиметрические исследования проводили на приборе Brookfield DV-ITRVC с конус-плитой и шпинделем CPA-40z. В качестве прямого растворителя использовался раствор 2 %-ной уксусной кислоты в воде. Пробу (0,5 мл на одно испытание) тщательно перемешивали. Собранное измерительное устройство заполняли испытуемым образцом при температуре окружающей среды, соединяли с термостатом, нагревали до температуры 30 °С, выдерживали при этой температуре в течение 10–15 мин с погрешностью не более 0,5 °С. Регистрировали угол относительного вращения конуса при температуре и напряжении пружины 1–100 %.

Формование хитозановых пленок. Модифицированный альдегидами хитозан отливали в пластиковые чашки Петри, сушили при 40 °С; полученный образец помещали в восстанавливающий щелочно-спиртовой раствор (1:1) на 30 мин; далее многократно промывали дистиллированной водой; высушенные пленки имели толщину 30–40 мкм.

Для поверхностной модификации и последующих исследований использовали пленки, полученные по следующей методике: раствор хитозана (10 г) отливали в полистирольные чашки Петри, сушили при 40 °С до постоянной массы (примерно 24 часа), отделяли от подложки и переводили из кислоторастворимой формы в основную восстановлением щелочно-спиртовым раствором (15 % раствор щелочи в смеси воды и спирта = 1:1) в течение 30 мин. Пленки многократно промывали дистиллированной водой, метиловым спиртом, сушили при 40 °С до постоянной массы.

Модификация пленок хитозана альдегидами. Образец пленки помещали в ванночку с 40 мл 0,5 % раствора альдегида в спирте, выдерживали пленку 25–30 мин в растворах модификаторов. Для удаления непрореагировавшего альдегида с поверхности пленок образцы пятикратно отмывали водой, затем спиртом, отмываемые образцы сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Прочностные свойства пленок определяли на разрывной машине ZwickiLine «5kN zwicki» при скорости растяжения 1 мм/мин согласно ГОСТ 14236-81 [22] при комнатной температуре и влажности 66 % (по ГОСТ 12423-66 [23]). Использовали образцы шириной 3–5 мм и длиной 30 мм.

Исследование лиофильных свойств пленок исходного и модифицированного хитозана проводили путем определения краевого угла смачивания на приборе фирмы «DataPhysics» марки OCA 15 EC. Измерения проводили путем нанесения каплей дистиллированной воды объемом 7–10 мкл на поверхность исследуемого материала при комнатной температуре и вычисляли контактный угол лежащей капли по методу Юнга-Лапласа [24].

Для расчета *гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ)* использовался метод Девиса (см. формулу) [25]:

$$ГЛБ = 7 + \sum_{i=1}^m ГЛБ_i - 0,475 \cdot n,$$

где m – количество гидрофильных групп в молекуле; $ГЛБ_i$ – число для i -ой гидрофильной группы; n – количество липофильных групп в молекуле.

Исследование биodeградируемости пленок исходного и модифицированного хитозана. В качестве субстрата для измерения биodeградируемости использовали пленки из хитозана в виде образцов 20x2 мм согласно ГОСТ 9.060-75 [26]. Период активации микроорганизмов почвы составил 20 суток и состоял в увлажнении почвы дистиллированной водой, а также ее рыхлении с поддержанием постоянной влажности 30 ± 5 % и температуры 25 ± 2 °С. Исследуемые образцы подвергали почвенной деградации в лабораторных условиях. Для этого по четыре полоски 20x(3–4) мм немодифицированного и модифицированного хитозана сушили при 100 °С в шкафу, взвешивали, определяли толщину и ширину образцов, после чего помещали в лоток с почвой в лунки, образованные при помощи стеклянной палочки, и покрывали слоем почвы толщиной 2–3 см. Отмечали местонахождение пленок спичками. Через каждые 15 дней (до 75 суток) пленки извлекали, протирали, отмывали в воде, сушили при 100 °С в шкафу, взвешивали, определяли толщину и ширину образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для регулирования лиофильных и физико-химических характеристик хитозановых пленок

в работе использован метод растворной модификации хитозана альдегидами. Образующие основания Шиффа сохраняют противогрибковую, антибактериальную, антимикробную, противовоспалительную, противоопухолевую би-

ологическую активность полисахарида.

Известно, что взаимодействие хитозана с альдегидами проходит в результате реакции NH_2 -групп хитозана с $-\text{C}=\text{O}$ группами альдегида (рис. 1) с образованием оснований Шиффа:

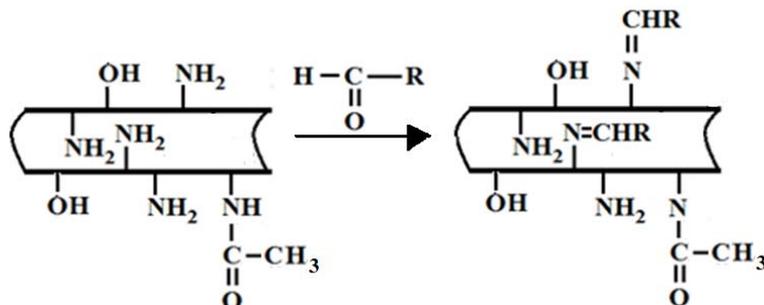


Рис. 1. Образование оснований Шиффа на основе хитозана

Первичные амины легко вступают в реакции с альдегидами, при этом изменяются структурные и термические характеристики получаемых производных. Выбранные для исследования модификаторы можно расположить

в ряд по увеличению гидрофобности оснований Шиффа в соответствии со значениями их гидрофильно-липофильного баланса (рис. 2), который для чистого хитозана составляет 19,95.

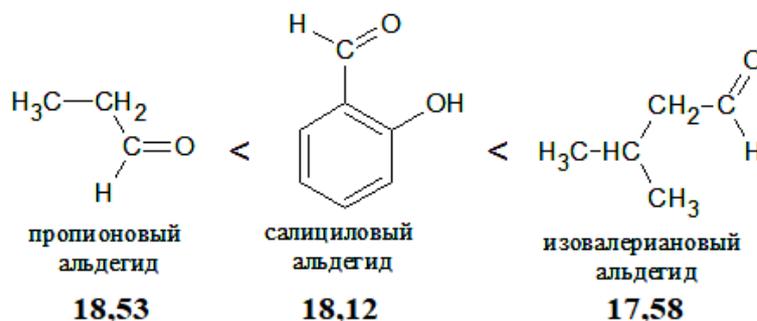


Рис. 2. Структуры используемых модификаторов

Исходя из структуры алкильного радикала в альдегиде, можно ожидать, что модификация изовалериановым альдегидом придаст хитозановым пленкам наибольшую гидрофобность.

Реакция хитозана с альдегидами обычно проводится в растворе уксусной кислоты в присутствии этанола. Авторами [14] отмечено, что наилучшими условиями взаимодействия хито-

зана с салициловым альдегидом в растворе являются: температура 60°C , время реакции 8 часов, соотношение хитозан:альдегид в пределах 1:4, $\text{pH} = 5$ и скорость перемешивания 440 об./мин. Таким образом, модификация хитозана альдегидами в растворе протекает по схеме, представленной на рис. 3:

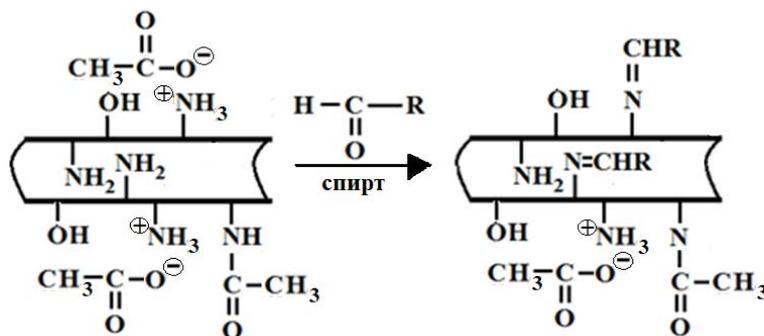


Рис. 3. Растворная модификация хитозана с образованием оснований Шиффа

В связи с тем, что путем применения гидрофобизирующих агентов на гладких поверхностях можно достичь краевых углов не более 120 град. [27], что было показано нами ранее [17], возникает необходимость изучения особенностей растворной модификации хитозана альдегидами и формирования из полученных растворов пленок.

Все изученные растворы по изменению вязкости от скорости сдвига (рис. 4) относятся к псевдопластичным жидкостям, таким образом, в момент вращения шпинделя в образце ориентация макромолекул меняется – если в состоянии «покоя» асимметричные частицы двигаются беспорядочно и неравномерно, то под воздействием вращающегося шпинделя наблюдается ориентация молекул вдоль потока, что приводит к снижению вязкости. При повышении градиента скорости сдвига разрушаются существующие межмолекулярные водородные связи хитозана между вторичной гидроксильной группой и кислородом в пирановом кольце, что также приводит к уменьшению вязкости растворов.

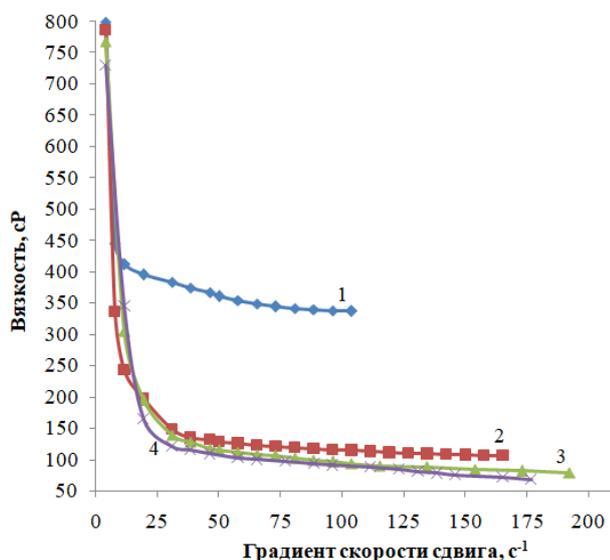


Рис. 4. Зависимость вязкости 2 %-ных растворов хитозана от градиента скорости сдвига (SR) при 30 °C: без модификатора – 1; модифицированные: 2 – изовалериановым, 3 – пропионовым, 4 – салициловым альдегидами

Известно [2], что повышенная жесткость цепи хитозана, обусловленная наличием в структуре β -(1,4)-гликозидных связей, и наличие свободных аминогрупп, способных или протонироваться, или образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи, приводящих к ассоциации макромолекул, определя-

ют свойства этого полисахарида в растворе, а именно эффект полиэлектролитного набухания. Для подавления последнего используют соли (хлорид натрия, натрий-ацетатный буфер и другие), таким образом, компенсируя часть зарядов в системе противоионами. В растворах уксусной кислоты без добавления солей образуются заметно более рыхлые макромолекулярные клубки, что связано с разрывом внутримолекулярных водородных связей в полимере. Ввиду взаимодействия аминогрупп хитозана и карбонильных групп альдегида происходит экранирование аминогрупп полимера и уменьшение размеров макромолекулярных клубков, что приводит к уменьшению значений вязкости растворов (рис. 4, кривые 2–4).

Ранее [28] авторами исследованы материалы, полученные путем модификации сформованных пленок хитозана из 2 %-ного раствора хитозана в 2 %-ной уксусной кислоте альдегидами.

Высокая гидрофильность материалов на основе хитозана является проблемой, ограничивающей их применение в качестве матриц для тканевой инженерии ввиду довольно быстрого разложения таких пленок с потерей активности из-за снижения прочностных характеристик. Время работоспособности изделий может быть увеличено модификацией этих материалов по функциональным группам реагентами, увеличивающими гидрофобность и прочность пленок. Для использования в области медицины и фармакологии требуются хитозановые пленки с гидрофобностью, характеризуемой углом смачивания от 90 до 120 °C и прочностью в пределах 50–150 МПа.

Влияние поверхностной и объемной модификации хитозана на прочностные и лиофильные характеристики сформованных материалов описаны в таблице.

Анализ данных по прочностным и лиофильным свойствам материалов показал ухудшение указанных характеристик пленок, полученных растворной модификацией хитозана в сравнении с поверхностной. Вышеизложенное говорит о неравномерном распределении образующихся иминогрупп в объеме раствора, что связано с полиэлектролитным набуханием полимера в уксусной кислоте. Для подавления данного эффекта необходимо введение дополнительных соединений в систему, например, хлорида натрия.

Прочностные и лиофильные свойства пленочных материалов на основе хитозана

Образец	R, МПа	A, %	W, %	КУ, град.				
Хитозан	65±2	8±2	40±2	65±2				
	Поверхностная модификация				Растворная модификация			
Образец	R ¹ , МПа	A ² , %	W ³ , %	КУ ⁴ , град.	R, МПа	A, %	W, %	КУ, град.
Модификатор - ПА	86±2	19±2	26±2	85±2	75±2	10±2	33±2	73±2
Модификатор - СА	84±2	14±2	24±2	86±2	73±2	8±2	32±2	75±2
Модификатор - ИВА	90±2	18±2	22±2	89±2	78±2	9±2	30±2	83±2

¹R – Прочность при разрыве

²A – Относительное удлинение при разрыве

³W – Влапоглощение

⁴КУ – Контактный угол

Наблюдается зависимость между длиной углеводородного заместителя модификатора и гидрофильно-гидрофобными свойствами модифицированных пленочных материалов. Данные гидрофильно-липофильного баланса показали увеличение гидрофобности в ряду модификаторов: ПА < СА < ИВА (рис. 5), что коррелируют со значениями влагопоглощения и краевого угла смачивания. При реакции по всем свободным аминогруппам имеет место увеличение гидрофобности в зависимости от длины углеводородного радикала.

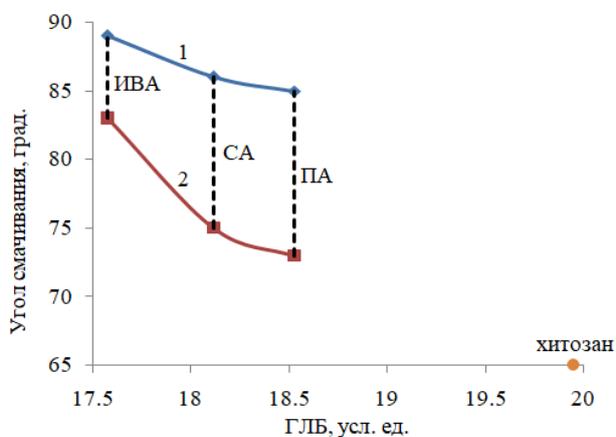


Рис. 5. Сопоставление углов смачивания хитозановых пленок с данными ГЛБ:

1 – поверхностная модификация; 2 – растворная модификация

Для оценки времени разложения образцы пленок, модифицированные поверхностно, были подвергнуты почвенной деградации в лабораторных условиях. Изучение разложения пленок показало (рис. 6), что спустя 75 дней образцы исходного хитозана (угол смачивания 66 град.) биodeградируют в почве на 99 %, в отличие от образцов, обработанных альдегидами (угол смачивания 85–90°), потеря массы которых составила 70 %, что говорит о возможно-

сти регулирования времени разложения хитозановых пленочных материалов.

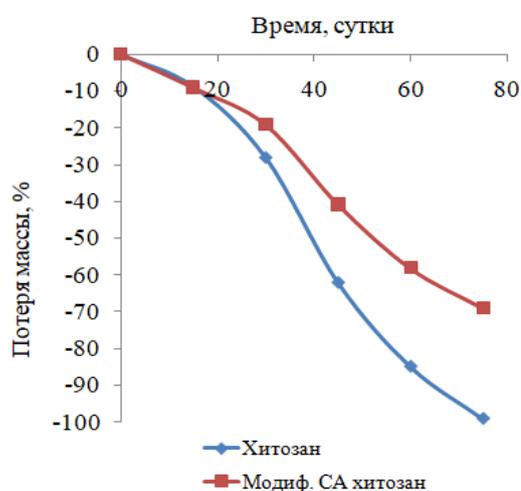


Рис. 6. Биodeградируемость исходных и модифицированных хитозановых пленок

В результате анализа эксплуатационных свойств разработанных материалов выявлена возможность использования низкомолекулярных альдегидов в качестве регуляторов смачиваемости пленочных материалов на основе хитозана как в случае поверхностной, так и в случае растворной модификации. Исследование реологических свойств растворов хитозана показало уменьшение значений вязкости при модификации, что связано с экранированием аминогрупп полимера и уменьшением размеров макромолекулярных клубков, при этом пленочные материалы на основе таких растворов показали ухудшение свойств в сравнении с поверхностной модификацией, что говорит о целесообразности применения именно модификации поверхности пленок. Этот процесс также выгоден с точки зрения экономичности технологии – обработка проходит в течение

30 мин при комнатной температуре, тогда как растворная – 6 часов при умеренных температурах (40 °С). Проведена оценка биodeградируемости пленочных материалов и показана возможность создания материалов на основе хитозана, обладающих требуемым биоразложением.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гришин, А. А. Хитин и хитозан: Химия, биологическая активность, применение / А. А. Гришин // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2014. – Т. 6, № 1. – С. 29–34.
2. Хитозан / под ред. К. Г. Скрябина, С. Н. Михайлова, В. П. Варламова. – Москва: Центр «Биоинженерия» РАН, 2013. – 593 с.
3. Silva, C. M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities / C. M. Silva [et al.] // Journal of Advanced Research. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8.
4. Белова, Э. В. Разложение хитина микробами в различных почвах / Э. В. Белова [и др.] // Почвоведение. – 2006. – №. 9. – С. 1082–1087.
5. Иорданский, А. Л. Создание биоразлагаемой композиции полигидросибутират хитозан рифампицин для контролируемого транспорта биологически активных веществ / А. Л. Иорданский [и др.] // Доклады академии наук. – Федеральное государственное унитарное предприятие Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр Наука. – 2010. – Т. 431. – №. 4. – С. 500–502.
6. Роговина, С. З. Биоразлагаемые смеси хитина и хитозана с синтетическими полимерами / С. З. Роговина, К. В. Алексанян, Э. В. Прут // Энциклопедия инженера-химика. – 2011. – №. 6. – С. 32–38.
7. Роговина, С. З. Исследование каталитической активности порфиринов, иммобилизованных на хитозановых носителях / С. З. Роговина [и др.]. – Изд-во ВНИРО/ VNIRO Publishing, 2006.
8. Лебедева, В. Препараты «Тяньши» и Цигун [Электронный ресурс]. – Litres, 2017.
9. Кокорина, О. В. Особенности заживления ран после тонзилэктомии с применением хитозана / О. В. Кокорина, А. Н. Касаткин, В. В. Дворянчиков // Вестник российской военно-медицинской академии. – 2017. – Т. 58, № 2. – С. 13–18.
10. Бикбов, М. М. Полимерные гели и их применение в офтальмологии / М. М. Бикбов // ПМ. – 2017. – Т. 110, № 9. – С. 38–42.
11. Яременко, А. И. Перспективы применения пористой полимерной матрицы на основе хитозана для устранения перфорации базальной мембраны верхнечелюстной пазухи. Экспериментальное исследование / А. И. Яременко [и др.] // Институт стоматологии. – 2017. – Т. 2, № 75. – С. 62–63.
12. Гальбрайт, Л. С. Хитин и хитозан: строение, свойства, применение / Л. С. Гальбрайт // Соревский образовательный журн. – 2001. – Т. 7. – № 1. – С. 51.
13. Vikhoreva G. A. et al. The phase state and rheological properties of chitosan-acetic acid-water system // Polymer science. Series b. – 2001. – Vol. 43, № 2-3. – P. 166-170.
14. Dua, Y. Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua [et al.] // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. – 2011. – P. 2908-2911.
15. Jiao, T. F. Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups / T. F. Jiao [et al.] // Iranian Polymer Journal. – 2011. – Vol. 20, № 2. – P. 123-136.
16. Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol. 133, № 20. – P. 644-653.
17. Чернышова, Е. Б. Hydrophobization of chitosan-based films with acrolein / Е. Б. Чернышова, А. С. Березин, О. И. Тужиков // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2017. – Vol. 90, Issue 7. – С. P. 1165-1170.
18. Duatti, A. Synthesis and structure of an amino sugar Schiff base complex of technetium (V) containing salicylaldehyde in an unusual coordination mode // Inorg Chem. – 1987. – Vol. 13, № 26. – P. 2182-2186.
19. Guinesi, L. S. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde / L. S. Guinesi, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 65. – P. 557–561.
20. Santos, J. E. Synthesis and Characterization of Schiff Bases from Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives / J. E. Santos, E. R. Dockal, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2005. – Vol. 60, № 3. – P. 277-282.
21. Donia, A. M. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde / A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel / J Hazard Mater. – 2008. – Vol. 151, № 2-3. – P. 372-379.
22. ГОСТ 14236-81 Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение (с Изменением N 1). – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981.
23. ГОСТ 12423-66 (СТ СЭВ 885-78) Пластмассы. Условия кондиционирования и испытаний образцов (проб) (с Изменениями N 1, 2). – М.: Стандартинформ, 2008.
24. Bruyuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Applied Surface Science. – 2017. – Т. 419. – С. 454-459.
25. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
26. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения. Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. Введ. 1975.01.01. – М.: Издательство стандартов, 1975. – 9 с.
27. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельянец // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – №. 7. – С. 619–638.
28. Чернышова, Е. Б. Исследование влияния структуры модификатора на лиофильные свойства поверхности хитозановых пленок / Е. Б. Чернышова, В. М. Ярцева, О. И. Тужиков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – С. 45–51.

REFERENCES

- 1 Grishin, A. A. Hitin i hitozan: Himiya, biologicheskaya aktivnost', primeneniye // Izvestiya vuzov. Prikladnaya himiya i biotekhnologiya. – 2014. – Т.6, №1. – С.29-34.
- 2 Hitozan / pod redakciej K.G. Skryabina, S.N. Mihajlova, V.P. Varlamova – Moskva: Centr «Bioinzheneriya» RAN, 2013. – 593 s.
- 3 Silva, C. M. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities / C. M. Silva [et al.] // Journal of Advanced Research. – 2011. – Vol. 2, № 1. – P. 1–8.

- 4 Belova E. V. i dr. Razlozhenie hitina mikrobami v razlichnyh pochvah // Pochvovedenie. – 2006. – №. 9. – S. 1082-1087.
- 5 Iordanskij A. L. i dr. Sozdanie biorazlagaemoj kompozicii poligidroksibutirat hitozan rifampicin dlya kontrolirovemogo transporta biologicheskij aktivnyh veshchestv // Doklady akademii nauk. – Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie Akademicheskij nauchno-izdatel'skij, proizvodstvenno-poligraficheskij i knigorasprostranitel'skij centr Nauka, 2010. – T. 431. – №. 4. – S. 500-502.
- 6 Rogovina S. Z., Aleksanyan K. V., Prut E. V. Bio-razlagaemye smesi hitina i hitozana s sinteticheskimi polimerami // Enciklopediya inzhenera-himika. – 2011. – №. 6. – S. 32-38.
- 7 Rogovina S. Z. i dr. Issledovanie kataliticheskoy aktivnosti porfirinov, immobilizovannyh na hitozanovyh nositelyah. – Izd-vo VNIRO/VNIRO Publishing, 2006.
- 8 Lebedeva, V. Preparaty «Tyan'shi» i Cigun [Elektronnyj resurs]. – Litres, 2017.
- 9 Kokorina, O. V. Osobennosti zazhivleniya ran posle tonzillektomii s primeneniem hitozana / O. V. Kokorina, A. N. Kasatkin, V. V. Dvoryanchikov // Vestnik rossijskoj voenno-medicinskoj akademii. – 2017. – T. 58, №2. – S. 13-18.
- 10 Bikbov, M. M. Polimernye geli i ih primenenie v oftal'mologii // PM. - 2017. – T.110, №9. - S.38-42.
- 11 YAremento, A. I. Perspektivy primeniya poristoj polimernoj matricy na osnove hitozana dlya ustraneniya perforacii bazal'noj membrany verhechelyustnoj pazuhi. Eksperimental'noe issledovanie / A. I. YAremento [i dr.] // Institut stomatologii. – 2017. – T.2, №75. – S. 62-63.
- 12 Gal'brajh, L. S. Hitin i hitozan: stroenie, svojstva, primenenie / L. S. Gal'brajh // Sorovskij obrazovatel'nyj zhurn. – 2001. – T. 7. – № 1. – S. 51.
- 13 Vikhoreva G. A. et al. The phase state and rheological properties of chitosan-acetic acid-water system // Polymer science. Series b. – 2001. – Vol. 43, № 2-3. – R. 166-170.
- 14 Dua, Y. Preparation of Modified Chitosan By Salicylaldehyde / Y. Dua [et al.] // International Conference on Electronic & Mechanical Engineering and Information Technology. – 2011. – R. 2908-2911.
- 15 Jiao, T. F. Synthesis and Characterization of Chitosan-based Schiff Base Compounds with Aromatic Substituent Groups / T. F. Jiao [et al.] // Iranian Polymer Journal. – 2011. – Vol. 20, № 2. – R. 123-136.
- 16 Films based on oxidized starch and cellulose from barley / Sh. L. M. E. Halal [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2015. – Vol.133, №20. – P. 644-653.
- 17 Chernyshova, E.B. Hydrophobization of chitosan-based films with acrolein / E.B. Chernyshova, A.S. Berezin, O.I. Tuzhikov // Russian Journal of Applied Chemistry. - 2017. - Vol. 90, Issue 7. - C. P. 1165-1170.
- 18 Duatti, A. Synthesis and structure of an amino sugar Schiff base complex of technetium (V) containing salicylaldehyde in an unusual coordination mode // Inorg Chem. - 1987. – Vol. 13., № 26. – P. 2182-2186.
- 19 Guinesi, L. S. Influence of some reactional parameters on the substitution degree of biopolymeric Schiff bases prepared from chitosan and salicylaldehyde / L. S. Guinesi, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2006. – Vol. 65. – P. 557–561.
- 20 Santos, J. E. Synthesis and Characterization of Schiff Bases from Chitosan and Salicylaldehyde Derivatives / J. E. Santos, E. R. Dockal, E. T. G. Cavalheiro // Carbohydrate Polymers. – 2005. - Vol. 60, № 3. - R. 277-282.
- 21 Donia, A. M. Selective separation of mercury(II) using magnetic chitosan resin modified with Schiff's base derived from thiourea and glutaraldehyde / A. M. Donia, A. A. Atia, K. Z. Elwakeel / J Hazard Mater. – 2008. – Vol. 151, № 2-3. – R. 372-379.
- 22 GOST 14236-81 Plenki polimernye. Metod ispytaniya na rastyazhenie (s Izmeneniem N 1).
- 23 GOST 12423-66 (ST SEV 885-78) Plastmassy. Usloviya kondicionirovaniya i ispytanij obrazcov (prob) (s Izmeneniyami N 1, 2).
- 24 Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // Applied Surface Science. – 2017. – T. 419. – S. 454-459.
- 25 Frolov, YU. G. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. – M.: Himiya, 1988. – 464 s.
- 26 GOST 9.060-75. Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Tkani. Metod laboratornyh ispytanij na ustojchivost' k mikrobiologicheskomu razrusheniyu. Vved. 1975.01.01. – M.: Izdatel'stvo standartov, 1975. - 9 s.
- 27 Bojnovich L. B., Emel'yanenko A. M. Gidrofobnye materialy i pokrytiya: principy sozdaniya, svojstva i primenenie // Uspekhi himii. – 2008. – T. 77. – №. 7. – S. 619-638.
- 28 Chernyshova E. B., Yarceva V. M., Tuzhikov O. I. Issledovanie vliyaniya struktury modifikatora na liofil'nye svojstva poverhnosti hitozanovyh plenok // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2019. – №. 5. – S. 45-51.

*E. B. Bryuzgina, K. A. Belina, O. A. Makevnina, S. V. Kiselyova,
A. G. Polikarpova, V. M. Yartseva, O.I. Tuzhikov*

**INFLUENCE OF THE MODIFICATION TYPE OF CHITOSAN
WITH CARBONYL-CONTAINING COMPOUNDS
ON THE PROPERTIES OF FORMED FILM MATERIALS**

Volgograd State Technical University

Abstract. The features of the modification of acid-soluble chitosan by carbonyl-containing compounds in solution and by the method of surface modification of molded materials are investigated. The dependence of the rheological properties of polysaccharide solutions on the structure of the hydrocarbon radical of the modifier is established. The formed films based on iminichitosans, obtained by the interaction of the polymer with aldehydes in a solution of acetic acid, have lower surface, hydrophobic, and strength characteristics compared to chitosan films. The possibility of biodegradation of the obtained materials, as well as the dependence of the mass loss of the samples on the HLB level, which can be used to create wound dressings with programmed degradation, is shown.

Keywords: chitosan, film materials, matrices for tissue engineering, aldehydes, Schiff bases, lyophilic properties, regulation of biodegradation, biodegradation.

УДК 624.012+678

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-87-93

*Е. Б. Брюзгина, О. В. Коляганова, Е. В. Брюзгин, Е. В. Дербишер,
В. Е. Дербишер, А. В. Навроцкий*

ВЛИЯНИЕ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА НА СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО РАСТВОРА

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: viskositat@vstu.ru

Аннотация. Рассмотрено влияние водорастворимой полимерной добавки на основе сополимера акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты на удобоукладываемость, кольматационные и гидрофильно-гидрофобные свойства строительных пескоцементных растворов и цементного камня. Предложена дозировка полимерной добавки и оценено ее влияние на технологические свойства растворной смеси: подвижность, плотность, расслаиваемость.

Ключевые слова: цемент, бетон, добавки, водорастворимые полимеры, полиакриламид, кольматация, подвижность, водопроницаемость, удобоукладываемость.

Полиэлектролиты и в целом водорастворимые высокомолекулярные соединения как активные добавки в отечественной и зарубежной практике занимают значимое место в технологии изготовления и применения строительных растворов на основе силикатных вяжущих, в частности цемента [1, 2]. Изучение влияния этой группы добавок на физико-механические свойства строительных растворов дает возможность найти оптимальные условия технологии их приготовления, открывает новые пути их применения, расширяет ассортимент и, в целом, позволяет повысить качество строительства.

В этой части можно отметить такие активные добавки, как поливиниловый спирт [3], полиакриламид и его сополимеры [4], производные поли(мет)акриловой кислоты [5], хитозан [6] и другие полимеры [7]. Приведенный перечень полимеров показывает, что универсальных решений проблемы достижения высокого качества строительных растворов (водоудержание, скорость набора прочности, долговечность, прочность, гидро- и морозостойкость, эстетичность, удобоукладываемость, адгезия, плотность или наоборот – пористость, коррозионная стойкость, экономичность и т. д.) не найдено, и для разных наборов требований потребителя предлагаются индивидуальные добавки и технологии их использования.

Качество получаемого раствора и бетона закладывается с момента проектирования их состава и далее приготовления смесей. Процессы структурообразования и течения цементных суспензий и способы регулирования их свойств относятся к числу наиболее сложных, но акту-

альных проблем строительного материаловедения [8].

Кроме того, при эксплуатации строительных сооружений особенно негативное воздействие на них оказывает вода, скапливающаяся в порах цементного камня или же вымывающая из него соли, а при замерзании вызывающая внутренние напряжения циклического характера и в конечном итоге разрушения в структуре. Здесь важнейшее значение имеют как «санирующая» паропроницаемость, так и гидрофобизация, предотвращающая высолы, образование конденсата и грибка на поверхности цементного изделия.

Предполагается, что сополимер акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты улучшит реологические свойства, физико-механические характеристики и эксплуатационные параметры растворных и бетонных смесей с применением цемента в качестве силикатного вяжущего. Необходимо отметить [9], что полиакриламид имеет функциональную $-C(O)NH_2$ -группу, которая при гидролизе может взаимодействовать с компонентами цемента и другими ингредиентами, образуя сшитые структуры, влияющие на равномерное и более активное распределение раствора по форме, что в свою очередь изменяет физико-механические свойства цементного изделия. В мономерных звеньях итаконовой кислоты содержится по две карбоксильные группы. Следовательно, можно предположить, что увеличение механических свойств будет происходить не только за счет образования физических связей между цементом и полимером,

но также по причине химического взаимодействия [10] между структурами вяжущего и функциональными группами добавки ввиду наличия в составе исследуемого тройного сополимера большого количества карбоксильных и аминогрупп.

Целью настоящей работы является исследование влияния добавки на основе тройного сополимера акриламида на удобоукладываемость, кольматационные и гидрофильно-гидрофобные свойства строительного цементного раствора и бетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы. В исследованиях использовались: готовая цементно-песчаная смесь М-300 (ГОСТ 31357-2007, производства ООО «Седрус», Московская обл., г. Коломна, марка «Ахтон»), в основе состава – 33% цемента и 67 % песка; вода, соответствующая требованиям ГОСТ 23732; тройной сополимер акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты, подробно описанный в работе [11] в качестве водонабухающего реагента (ГЛБ-18,75; $[\eta] = 0,68$ – характеристическая вязкость, определенная по времени истечения раствора на вискозиметре Уббелодде с диаметром капилляра 0,56 мм, при температуре 25 °С; растворитель – дистиллированная вода).

Методика приготовления цементных растворов. Из цементно-песчаной смеси без добавки и с ней готовились цементно-песчаные растворы нормальной густоты (водоцементное отношение (В/Ц) составляло 40–50 %) и формировались стандартные образцы размером 4x4x16 см. По окончании твердения в нормальных условиях (28 дней) из балочек выпиливались кубики размером 4x4x4 см, которые испытывались стандартными или общепринятыми методами. Добавки с учетом нужной концентрации предварительно растворялись в воде затворения при перемешивании на магнитной мешалке. Важнейшим моментом является, как указано выше, достижение равномерного распределения ингредиентов по всему объему цементно-песчаного раствора. Это достигалось использованием лабораторной верхнеприводной мешалки «Ingenieurbüro SAT» марки R 50D (200–250 об./мин), перемешивание вели до 5 мин. Далее смесь помещалась в форму и устанавливалась на платформенный лабораторный шейкер Heidolph Vibratax 100 с вибрационным типом движения при частоте 600 об./мин в течение 10 мин. Расслоения в течение часа не наблюдалось.

Методики физико-механических испытаний. Испытания образцов-кубиков проводились по ГОСТ 24211-2003, 310.3-76 (2003) и 12730.3-78 [12–14]. Компонентами матрицы являлись цемент (33 %) и песок (67 %), готовились составы, содержащие 0÷0,015 % полимерной добавки на основе указанного тройного сополимера акриламида от массы пескоцемента.

Исследование лиофильных свойств исходного и с применением добавки полиэлектролита бетонного камня проводили путем определения краевого угла смачивания на приборе фирмы «DataPhysics» марки ОСА 15 ЕС. Для изучения изменения контактного угла во времени на поверхность исследуемого образца наносили капли дистиллированной воды объемом 7–10 мкл при комнатной температуре и вычисляли контактный угол лежащей капли по методу Юнга-Лапласа [15] до момента полного впитывания капли в цементный камень.

Водонепроницаемость бетона определяли двумя методами. Один из них – косвенный, согласно которому марка бетона по водонепроницаемости (W) устанавливалась по показателю сопротивления бетона прониканию водяного пара – влагопоглощению. Испытания проводили на образцах-кубиках (4x4x4 см), при этом осуществлялось измерение массы образцов после выдержки в эксикаторах с влажностью 0 % (над P₂O₅) и 98 % (над K₂SO₄) по ГОСТ 10315 – 75 [16].

Использовали также метод по ГОСТ 4650 – 80 [17], который регламентирует определение водопоглощения – количества сорбированной кубиком воды. Перед испытанием образцы сушили в эксикаторах над P₂O₅ в течение 24±1 ч при 23±2 °С. После высушивания образцы вынимали из эксикатора и взвешивали не позднее чем через 5 мин. На 1 см² поверхности образца брали не менее 8 см³ воды. Подготовленные таким образом образцы быстро погружали в дистиллированную воду и выдерживали при 23±2 °С в течение 72±1 ч, вынимая их в порядке очередности в первые 8 ч каждый час, далее через каждые 24 ч с начала испытания. При извлечении образцы вытирали чистой сухой фланелевой тканью или промакивали фильтровальной бумагой и взвешивали не позднее чем через 1 мин после извлечения.

Для расчета *гидрофильно-лиофильного баланса (ГЛБ)* использовался метод Девиса [18] (см. формулу):

$$ГЛБ = 7 + \sum_{i=1}^m ГЛБ_i - 0,475 \cdot n,$$

где m – количество гидрофильных групп в молекуле; ГЛБ_{*i*} – число для *i*-ой гидрофильной группы; n – количество липофильных групп в молекуле.

ГЛБ тройного сополимера акриламида составляло 18,75, что соответствует гидрофильному состоянию.

Ошибка эксперимента составляла не более 5 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как указывалось выше, имеется широкий выбор добавок в растворные и бетонные смеси, позволяющих регулировать следующие параметры: адгезию к металлическим, бетонным и другим поверхностям, уменьшение вероятности разделения бетонной смеси на фракции, увеличение ее удобоукладываемости, улучшение тиксотропных свойств, увеличение плотности и прочности изделия. В то же время для придания нужных свойств бетонной смеси зачастую приходится вводить в ее состав довольно большое количество индивидуальных или комплексных добавок, что значительно увеличивает стоимость смеси. Нередко улучшение определенной характеристики смеси приводит к ухудшению других ее свойств. Отметим, что на данный момент наиболее используемыми полимерами в качестве пластифицирующих добавок в строительные растворы являются полиакриламид [19–22], его производные, сополимеры и смеси на его основе [23].

Сополимер акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты, использованный в настоящем исследовании, имеет структуру, представленную на рис. 1.

Сополимер (рис. 1) имеет карбоксильные группы, способные к взаимодействию с компо-

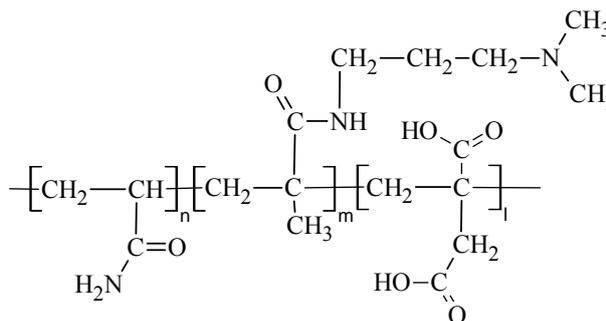


Рис. 1. Сополимер акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты

нентами цемента, образуя сетчатые структуры. Отметим также, что после твердения сополимер не вымывается из цементного камня, что является основной причиной появления кольматационного эффекта. В связи с вышеизложенным, предлагаемый в качестве добавки сополимер может в отличие от гомополимера полиакриламида решить комплексные задачи улучшения качества цементных композиций.

С целью установления оптимального количества исследуемой добавки в составе цементно-песчаной смеси были выполнены лабораторные замесы со следующей вариацией: 0,007 %; 0,012 %; 0,015 % от массы цементно-песчаной смеси. Оптимальное количество исследуемой добавки на основе сополимера акриламида на данном этапе определяли по двум показателям: технологичности смеси (удобоукладываемость, пористость, плотность, отсутствие признаков расслоения и водоотделения) и водонепроницаемости.

Результаты измерения физико-механических показателей образцов лабораторных замесов в сравнении с добавкой гомополимера акриламида представлены в таблице.

Результаты испытаний растворных смесей

Показатели свойств растворной смеси	Количество добавки на основе тройного сополимера, % от массы пескоцемента			Без добавки	Количество добавки аналога – полиакриламида, % от массы пескоцемента
	0,007	0,012	0,015		0,3
Водоцементное отношение (В/Ц)	0,49	0,47	0,39	0,56	0,54 [21] – 0,60 [22]
Расход вяжущего, кг/м ³	408	400	392	422	400 [20]
Подвижность смеси, см	13,6	14,6	17,4	9,6	8,0 [22]
Плотность цементного камня, твердеющего в нормальных условиях, кг/м ³	2261	2255	2243	2518	–
Признаки расслаиваемости	отсутствуют	отсутствуют	отсутствуют	отсутствуют	присутствуют незначительные (10%) [20]

Необходимо отметить, что структура растворов с добавкой, имеющей гидрофильный характер за счет карбоксильных и аминогрупп, по сравнению с «нулевым» (бездобавочным) раствором становится более однородной (рис. 2)

и менее пористой (по наблюдению поверхности в микроскоп), что связано с изменением состава гидратных фаз цементного камня. При этом возникает возможность регулирования плотности и однородности цементного камня.

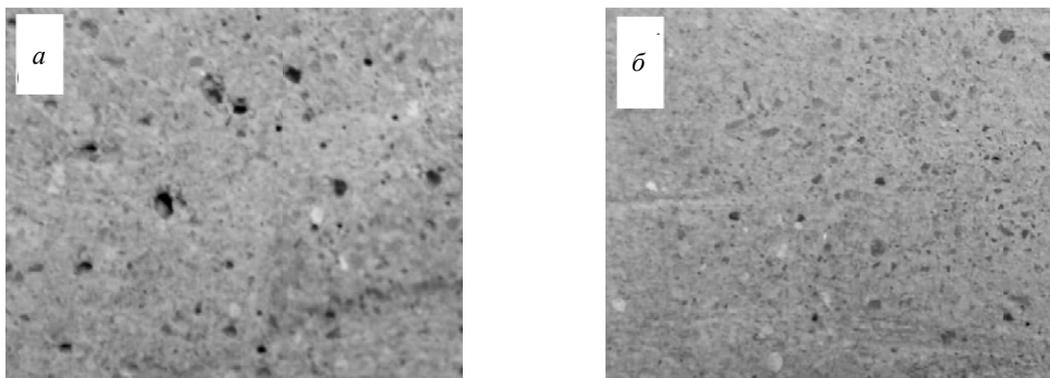


Рис. 2. Структура цементных камней (4x4x4 см, масштаб 2:1):
а – без добавки; б – с полимерной добавкой (0,015 %)

Одновременно в несколько раз возрастает водонепроницаемость (с марки W2 до марки W16), а усадка при твердении снижается в сравнении с камнем без добавки (0,25–0,33 % [24]) и составляет 0,40–0,50 мм/м (0,04–0,05 %).

Следует отметить, что исследуемая добавка сополимера относительно гомополимера акриламида показала больший редуцирующий эффект, характеризующий повышение показателя подвижности бетонной смеси при уменьшающемся значении водоцементного отношения (В/Ц) (табл. 2). Из значений показателя В/Ц следует, что по технологическим признакам наиболее приемлемая дозировка добавки составляет 0,015 % от массы смеси, на что также указывают показатели водопоглощения (рис. 3, а и б, кривые 4).

Значения сопротивления образцов прониканию воздуха, полученные косвенным методом, указывают на повышенную марку цементного камня по водонепроницаемости – W16. Второй метод – прямой, определяющий количество сорбированной кубиком воды, также дает соответствие марке по водонепроницаемости – W16 (для смеси с максимальной добавкой). Данные, представленные на рис. 3, а и б, соответственно показывают снижение влагопоглощения (с 0,75 до 0,45 %) и водопоглощения (с 9,0 до 4,5 %). Таким образом, состав раствора с добавкой на основе тройного сополимера акриламида можно рекомендовать для испытания в конструкциях и сооружениях с повышенными требованиями по водонепроницаемости.

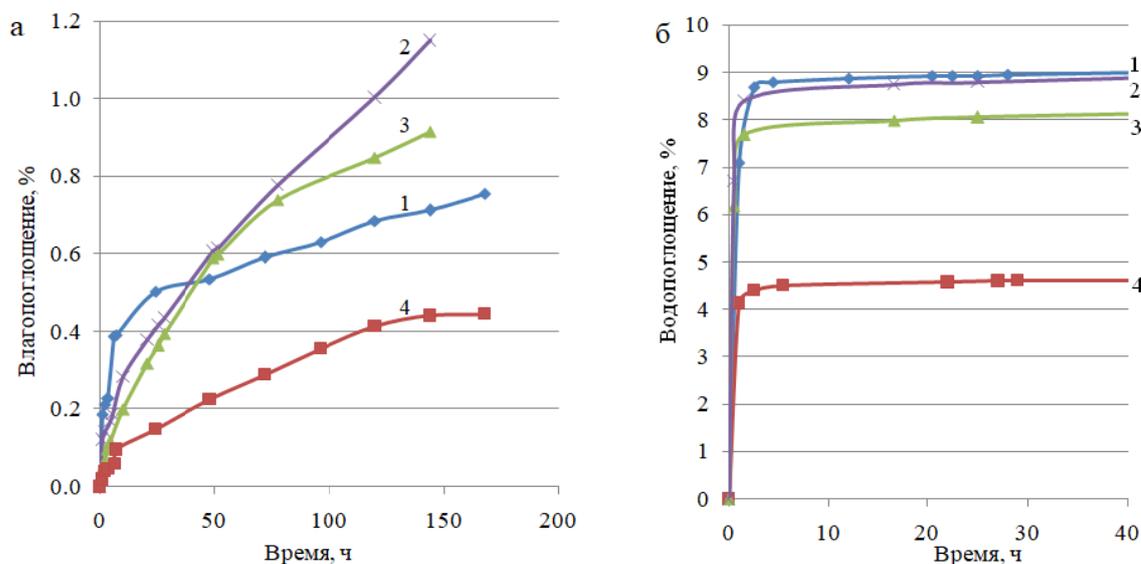


Рис. 3. Динамика насыщения песчаноцементного камня (4x4x4 см):
а – водяным паром и б – водой во времени: 1 – «нулевой» образец; 2 – 0,007 %; 3 – 0,012 %; 4 – 0,015 %

Из рис. 3, б следует, что происходит быстрое водопоглощение образцами (в течение нескольких секунд), а затем процесс останавливается, то есть проявляется активный кольматационный эффект. Подтверждением этому служат данные, представленные на рис. 4. Здесь медленное впитывание капли воды пес-

чаноцементным камнем продолжается около 960 с для «нулевого» образца и примерно 1700 с для образца с добавкой сополимера. На основании полученных данных по водопоглощению и смачиванию можно прогнозировать улучшение морозостойкости песчаноцементного камня при добавлении тройного сополимера.

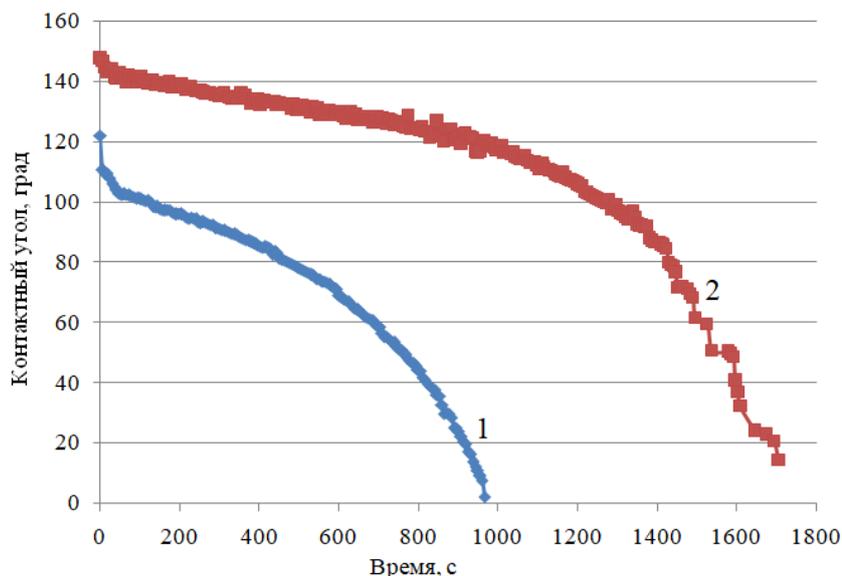


Рис. 4. Динамика впитывания капли воды песчаноцементным камнем:
1 — «нулевым» образцом; 2 — содержащим 0,015 % полимерной добавки

Таким образом, для образцов с добавкой изучаемого сополимера изменение контактного угла капли воды на поверхности цементного кубика хорошо коррелирует с данными по водопоглощению (рис. 3, б) и, в целом, по лиофильным свойствам, а именно по водонепроницаемости. Как и в случае других технологических параметров, оптимальной дозировкой добавки сополимера является 0,015 % от массы пескоцемента. Результаты в этой части являются перспективными и дают предмет для дальнейших углубленных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании рассмотрено влияние полимерной добавки на основе сополимера акриламида, N,N-диметиламинопропилметакриламида и итаконовой кислоты на реологические (подвижность) и гидрофильно-гидрофобные свойства сырьевых строительных цементно-песчаных растворов и цементного камня. Результаты проведенных испытаний показывают, что добавка тройного сополимера позволяет приготовить смесь, соответствующую стандартным технологическим требованиям, кроме того, она улучшает удобоукладываемость рас-

твор (подвижность увеличивается на 40–80 %, в отличие от добавки гомополимера полиакриламида, уменьшающей этот показатель на 15 %), армирует цементный камень, снижает на 45–50 % его водопроницаемость (водо- и влагопоглощение), может регулировать плотность и улучшает другие показатели, в частности, деформацию при усадке (показатель снижается с 0,25–0,33 % до 0,04–0,05 %). Все сказанное говорит о необходимости проведения более широких исследований, в том числе на базе бетонных растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баженов, Ю. М. Технология бетона / Ю. М. Баженов. — Москва: АСВ, 2000. — 500 с.
2. Изотов, В. С. Химические добавки для модификации бетона / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. — Москва: Паллеотип, 2006. — 243 с.
3. Дербишер, Е. В. Сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты как модификатор бетонных смесей / Е. В. Дербишер [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 3 (198) / ВолгГТУ. — Волгоград, 2017. — С. 77–81.
4. Мухаметрахимов, Р. Х. Влияние полиакриламида на свойства цементных композиций / Р. Х. Мухаметрахимов // Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона. — 2019. — № 11. — С. 278–281.
5. Дербишер, Е. В. Сополимер гидразида акриловой кислоты и винилового спирта как добавка к цементным

- композициям / Е. В. Дербишер [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (214) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2018. – С. 140–143.
6. Пат. RU2474894C1, G21F1/04. Композиция для защиты от естественного радиационного фона / Дарчия В. И. – Заявл. 17.11.2011; опубл. 10.02.2013.
7. *Дербишер, Е. В.* Водорастворимые гидразиды полимерных карбоновых кислот-пластификаторы цементных композиций / Е. В. Дербишер [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 132–134.
8. *Смоликов, А. А.* Влияние олигомерных полиэлектролитов на структурно-механические свойства бетонных смесей / А. А. Смоликов, Н. А. Шаповалов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2009. – № 2.
9. Rai U. S., Singh R. K. Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Т. 392. – №. 1-2. – С. 42-50.
10. Rodger S. A. et al. High strength cement pastes // *Journal of materials science*. – 1985. – Т. 20. – №. 8. – С. 2853-2860.
11. *Ваниев, М. А.* Разработка водонабухающих эластомеров для пакерного оборудования / М. А. Ваниев [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 74–80.
12. ГОСТ 24211-2003. Добавки для бетонов. Общие технические требования. – М.: Межгосударственная научно-техническая комиссия по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве, 2003.
13. ГОСТ 310.3-76 (2003). Цементы. Методы определения нормальной плотности, сроков схватывания и равномерности изменения объема. – М.: Издательство стандартов, 2003.
14. ГОСТ 12730.3-78. Бетоны. Методы определения водопоглощения. – Москва : ИПК издательство стандартов, 1980. – 4 с.
15. Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. – 2017. – Т. 419. – С. 454-459.
16. ГОСТ 10315-75 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения влагостойкости и водостойкости. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. – 1975.
17. ГОСТ 4650 – 80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2008.
18. *Фролов, Ю. Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю. Г. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
19. *Писаренко, А. В.* Некоторые аспекты повышения прочности просадочных грунтов коллоидным раствором с добавлением полиакриламида / А. В. Писаренко, С. П. Высоккий, В. В. Яркин // *Строительство-2016*. – 2016. – С. 117–121.
20. Пат. RU2497768C2, МПК C04B 28/00. Способ изготовления изделий из легких бетонов и изделия из легких бетонов, изготовленные этим способом; заявитель и патентообладатель Веселовский Роман Александрович. – № 2011150330/03; заявл. 09.12.2011; опубл. 10.11.2013 Бюл. № 31. – 9 с.
21. Liu, H. Suitability of polyacrylamide superabsorbent polymers as the internal curing agent of well cement / H. Liu, Y. Bu, J. G. Sanjayan, A. Nazari, Zh. Shen // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 112. – P. 253–260.
22. *Сорокина, Е. А.* Исследование влияния добавки Agosel S-2000 на свойства бетонной смеси для 3D-печати / Е. А. Сорокина, Н. О. Копаница // *Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы (МНТ-2017)*. – 2017. – С. 106–109.
23. *Погосян, В. В.* Структурно-механические особенности свойств бетонов на основе модифицированного цементно-полимерного вяжущего / В. В. Погосян // *Вестник МГСУ*. – 2009. – № 2.
24. *Романенко, И. И.* Деформации цементного камня, приводящие к образованию поверхностных трещин / И. И. Романенко, Э. М. Пинг, М. И. Романенко. – 2012.

REFERENCES

1. Bazhenov, YU. M. *Tekhnologiya betona* / YU. M. Bazhenov. – Moskva : ASV, 2000. – 500 s.
2. Izotov, V. S. *Himicheskie dobavki dlya modifikacii betona* / V. S. Izotov, YU. A. Sokolova. – Moskva : Paleotip, 2006. – 243 s.
3. Derbisher E. V. i dr. Sopolimer vinilovogo spirta i gidrazida akrilovoj kisloty kak modifikator betonnyh smesey // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2017. – № 3 (198). – S. 77-81.
4. Muhametrahimov, R. H. Vliyanie poliakrilamida na svoystva cementnyh kompozicij // *Resursoenergoeffektivnye tekhnologii v stroitel'nom komplekse regiona*. – 2019. - № 11. – S. 278-281.
5. Derbisher E. V. i dr. Sopolimer gidrazida akrilovoj kisloty i vinilovogo spirta kak dobavka k cementnym kompoziciyam // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2018. – № 4 (214). – S. 140-143.
6. Пат. RU 2474894 C1, G21F1/04. Композиция для защиты от естественного радиационного фона / В. И. Дарчия. – Заявл. 17.11.2011; опубл. 10.02.2013.
7. Derbisher E. V. i dr. Vodorastvorimye gidrazidy polimernyh karbonovyh kislot-plastifikatory cementnyh kompozicij // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2016. – №. 12. – S. 132-134.
8. Smolikov A. A., SHapovalov N. A. Vliyanie oligomernyh polielektrolitov na strukturno-mekhanicheskie svoystva betonnyh smesey // *Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta im. VG SHuhova*. – 2009. – №. 2.
9. Rai U. S., Singh R. K. Effect of polyacrylamide on the different properties of cement and mortar // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Т. 392. – №. 1-2. – С. 42-50.
10. Rodger S. A. et al. High strength cement pastes // *Journal of materials science*. – 1985. – Т. 20. – №. 8. – С. 2853-2860.
11. Vaniev M. A. i dr. Razrabotka vodonabuhayushchih elastomerov dlya pakernogo oborudovaniya // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2016. – №. 12. – S. 74-80.
12. ГОСТ 24211-2003. Добавки для бетонов. Общие технические требования.
13. ГОСТ 310.3-76 (2003). Цементы.
14. ГОСТ 12730.3-78. Бетоны. Методы определения водопоглощения. – Москва : ИПК издатel'stvo standartov, 1980. – 4 с.
15. Bryuzgin E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. – 2017. – Т. 419. – С. 454-459.
16. ГОСТ 10315-75 Материалы электроизоляционные твердые. Методы определения влагостойкости и водостойкости.
17. ГОСТ 4650 – 80 Пластмассы. Методы определения водопоглощения.
18. Frolov, YU. G. Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnyye yavleniya i dispersnyye sistemy. – М.: Himiya, 1988. – 464 с.
19. Pisarenko A. V., Vysockij S. P., YArkin V. V. Nekotorye aspekty povysheniya prochnosti prosadochnyh gruntov

kolloidnym rastvorom s dobavleniem poliakrilamida // Stroitel'stvo-2016. – 2016. – S. 117-121.

20. Pat. RU2497768C2, MPK C04B 28/00. Sposob izgotovleniya izdelij iz legkih betonov i izdeliya iz legkih betonov, izgotovlennye etim sposobom; zayavitel' i patentoobladatel' Veselevskij Roman Aleksandrovich. – № 2011150330/03; zayavl. 09.12.2011; opubl. 10.11.2013 Byul. № 31. – 9 s.

21. Liu, H. Suitability of polyacrylamide superabsorbent polymers as the internal curing agent of well cement / H. Liu, Y. Bu, J. G. Sanjayan, A. Nazari, Zh. Shen // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 112. – R. 253–260

22. Sorokina E. A., Kopanica N. O. Issledovanie vliyaniya dobavki Agocel S-2000 na svoystva betonnoj smesi dlya 3D-pechati // Molodezh', nauka, tekhnologii: novye idei i perspektivy (MNT-2017). – 2017. – S. 106-109.

23. Pogosyan V. V. Strukturno-mekhanicheskie osobennosti svoystv betonov na osnove modifitsirovannogo cementno-polimernogo vyazhushchego VV Pogosyan // Vestnik MGSU. – 2009. – №. 2.

24. Romanenko I. I., Pint E. M., Romanenko M. I. Deformacii cementnogo kamnya privodyashchie k obrazovaniyu poverhnostnyh treshchin. – 2012.

E. B. Bryuzgina, O. V. Kolyaganova, E. V. Bryuzgin, E. V. Derbisher, V. E. Derbisher, A. V. Navrotskiy

INFLUENCE OF A ACRYLAMIDE COPOLYMER ON THE PROPERTIES OF CONSTRUCTION CEMENT MORTAR

Volgograd State Technical University

Abstract. The influence of a water-soluble polymer additive based on a copolymer of acrylamide, N,N-dimethylaminopropylmethacrylamide and itaconic acid on the workability, colmatization and hydrophilic-hydrophobic properties of sand-cement mortar and cement stone is considered. The dosage of the polymer additive is proposed and its effect on the technological properties of the mortar mixture is evaluated: mobility, density, delamination.

Keywords: cement, concrete, additives, water-soluble polymers, polyacrylamide, colmatation, mobility of mixes, water permeability, workability.

УДК 678.07

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-93-98

В. Ф. Каблов, И. Н. Хлобжева¹, Ю. С. Щербатых

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Волжский политехнический институт (филиал)

Волгоградского государственного технического университета

¹E-mail: innanic.i@yandex.ru

Статья посвящена исследованию свойств биоразлагаемых полимерных композиций на основе полиэтилена с природными наполнителями на основе целлюлозосодержащих полимерных материалов. Проведен сравнительный анализ между различными природными наполнителями, использованными в рецептурах композиций.

По полученным данным из испытаний на дифференциальном сканирующем колориметре, экспозиции в воде и разложении композиции на основе полиэтилена в почве, можно сделать вывод, что наиболее эффективным биоматериалом, используемым в качестве наполнителя, является мелкодисперсная банановая кожура.

Ключевые слова: полиэтилен, биополимеры, биоразложение, композиционные материалы, наполнители.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы остро стоит вопрос о постоянно возрастающем загрязнении окружающей среды различными полимерными материалами. Синтетические полимеры, обладая уникальными свойствами и относительно низкой ценой, в последние десятилетия безраздельно господствуют практически во всех сферах человеческой жизни. Однако эти материалы имеют два принципиальных недостатка. Во-первых, подавляющее большинство пласти-

ков производится из невозобновляемого углеводородного сырья, запасы которого ограничены. Во-вторых, большинство полимеров обладают химической устойчивостью к воздействию различных природных факторов в течение длительного срока без заметных разрушений в экосистеме, что приводит к загрязнению окружающей среды и проблемам утилизации [1–3].

Весьма актуальным направлением является разработка и исследование композиций на основе синтетических полимеров и биополимеров.

Композиции с биополимерами позволяют получить биодеструктурируемые композиты, а также материалы со специальными свойствами (биосовместимостью, адгезионно-активные смеси, материалы с пониженной горючестью и т. д.) [4–8].

Наиболее простым способом создания подобных материалов является смешение синтетического полимера с природным полисахаридом. Синтетический компонент придает материалу хорошие физико-механические свойства, а природный – склонность к биоразложению [6]. Кроме этого, преимуществами использования альтернативного растительного сырья являются экономия истощающихся природных углеводов, сокращение выбросов CO₂ [9].

Тем не менее, существует технологическая сложность создания материалов на основе целлюлозосодержащих полимерных материалов (полисахаридов), что связано с их плохой совместимостью с синтетическими полимерами, а также неспособностью при нагревании переходить без разложения в вязкотекучее состояние [10].

Целью данного исследования является получение биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена и биоматериалов, которые используются в качестве наполнителя, определение наиболее оптимальных дозировок добавления компатибилизатора и наполнителя для получения необходимых технологических характеристик, а именно биоразлагаемость в почве, устойчивость к механическим воздействиям, гладкость поверхности и влагопоглощение полученных композиций, выявление наиболее эффективной добавки к исходному синтетическому материалу в зависимости от свойств полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе была исследована возможность получения биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена. Основными матричными полимерами в таких смесях являются полиолефины (ПЭНП и ПП), поскольку именно эти полимеры составляют основную часть упаковочных материалов [8]. В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП). Этот материал является термопластичным полимером, перерабатывается при сравнительно низких температурах и имеет относительно невысокую стоимость.

Задачей исследования является придание полимерной композиции свойства биоразла-

гаемости. Для этого в состав композиции в массовых частях были введены различные наполнители: немодифицированный картофельный крахмал (ГОСТ Р 53876-2010), древесная мука (ГОСТ 16361-87), мелкодисперсная банановая кожура.

Наполнители предварительно измельчались в механической мельнице с вращающимися режущими роторами до размера частиц меньше одного мм.

При смешении образуется гетерогенная композиция, в которой роль матрицы выполняет ПЭ, а роль наполнителя природный биополимер. Композиция характеризуется развитой межфазной поверхностью, что важно для увеличения влагопоглощения и развития процессов биодеструкции.

Применяли два способа изготовления композиции – через раствор и смешением в лабораторном резиномесителе при температуре выше 105 °С. Приготовление полимерной композиции в растворе заключается в плавлении ПЭНП при температуре 90 °С в углеводородном растворителе. Для улучшения свойств композиции вводился компатибилизатор, в качестве которого использовались жирные карбоновые кислоты. Наполнители и компатибилизатор добавлялись в различных количественных соотношениях с целью выбора оптимальной рецептуры композиции.

Полученные композиции прессовались при давлении 200 атм. и температуре 150 °С до получения пленки толщиной в 1 мм. Далее образцы извлекали и охлаждали на воздухе.

Водопоглощение изготовленных пленок определяли путем их взвешивания до и после погружения в воду при 23±1 °С на 24 ч согласно методики представленной в [12].

На скорость процесса биодegradации существенное влияние оказывает водопоглощение полимеров. Результаты исследований представлены в таблице.

Наибольшими показателями водопоглощения характеризовались композиции, содержащие немодифицированный крахмал, что обусловлено поглощением воды гидроксильными группами молекулы крахмала.

Наименьшими показателями водопоглощения характеризуются опытные образцы, содержащие мелкодисперсную банановую кожуру, но при этом показатели водопоглощения больше, чем у контрольного образца на основе ПЭ, почти в два раза.

**Изменение массы образцов при экспозиции
в воде в течение 24 ч**

Наполнитель	Изменение массы образцов %
Древесная мука	10,2
Банановая кожура	0,9
Крахмал	15,7
Контрольный образец (ПЭНП)	0,5

Образцы были исследованы на приборе ИК-Фурье – спектрометр, ALPHA, фирмы «Bruker Optik GmbH» MettlerToledo на наличие функциональных групп в составе полученных композиций.

Исходный синтетический материал должен создать с наполнителем определенную матрицу и, если после истечения периода испытания на биоразложение, состав полученных композиций будет изменяться в следствии исчезновения функциональных групп, то можно сделать вывод, что разлагается не сам полимер, а природный наполнитель, введенный в его состав.

Биополимеры и стеарин содержат различные функциональные группы: гидроксильные – $3200...3650\text{ см}^{-1}$, карбонильные – $1790-1650\text{ см}^{-1}$, карбоксильные $3550-2500\text{ см}^{-1}$ – сочетание полос, характерных для гидроксильных и карбонильных групп. Предположительно, имеющие полярные фрагменты молекул наполнителей участвуют в адсорбционном взаимодействии с полиэтиленовой матрицей.

Лучшей способностью к биоразложению характеризуются композиты с продолговатыми частицами наполнителя малого размера, характеризующиеся большей площадью поверхности и способностью к водопоглощению [13].

Макроструктура полученных композиционных образцов определяется ориентацией частиц наполнителя в полимерной матрице. На рис. 1–3 представлена структура полученных образцов при кратности увеличения 400х.

Показано, что форма частиц наполнителей сохраняется при их введении в полимерную матрицу. Поверхность всех полученных композиций характеризуется гладкостью, без выхода частиц наполнителя. Размер частиц наполнителя варьируется от 0,01 мм до 0,2 мм, причем некоторые части наполнителей образуют агломераты. На основании данных наблюдений можно сделать вывод, что структура полученных образцов является гетерогенной и способствует наилучшему водопоглощению и биоразложению.

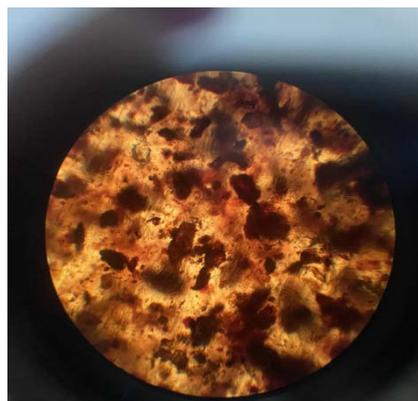


Рис. 1. Структура композиции с банановой кожурой

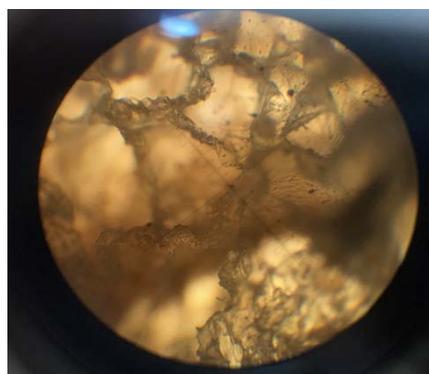


Рис. 2. Структура композиции с древесной мукой



Рис. 3. Структура композиции с крахмалом

Изучены физико-химические параметры полученных образцов методом дифференциального термического анализа (ДТА) на приборе DSC 200F3 серий Premium и Excellence METTLER TOLEDO на основании ISO 11357-6:2018(E). Определялись показатели термического разложения, в том числе, индукционное время окисления (ИВО). Результаты представлены на рис. 4–7.

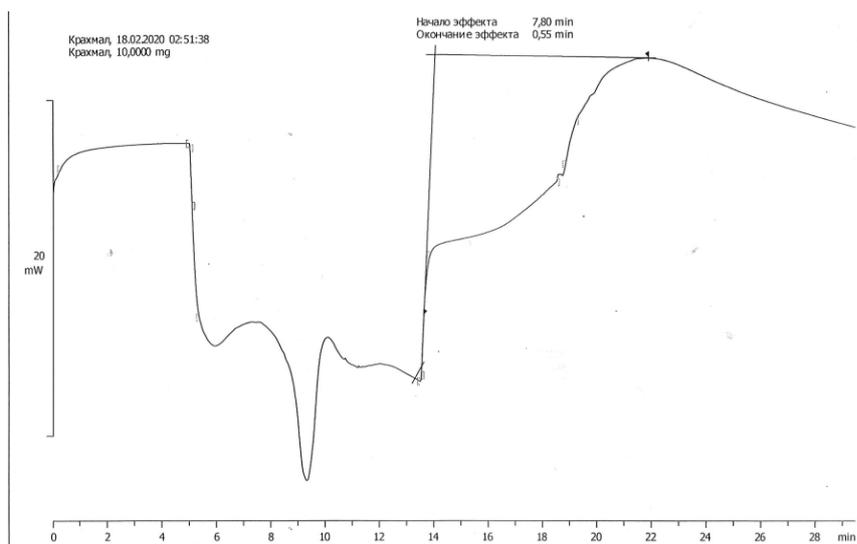


Рис. 4. ИВО композиции с крахмалом

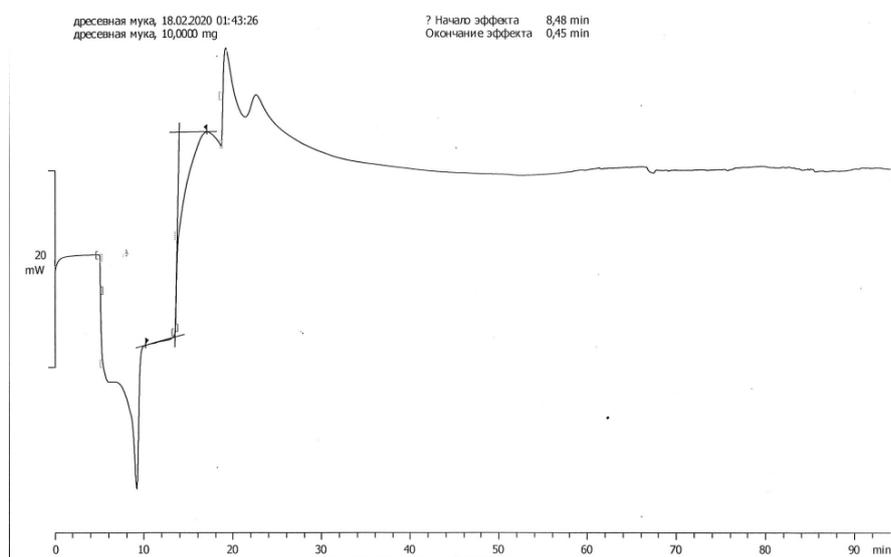


Рис. 5. ИВО композиции с древесной мукой

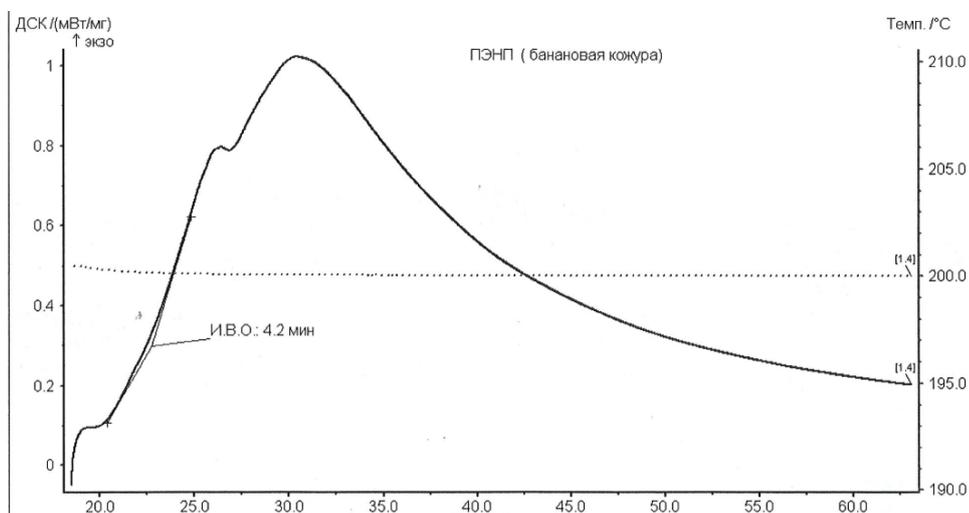


Рис. 6. ИВО композиции с банановой кожурой

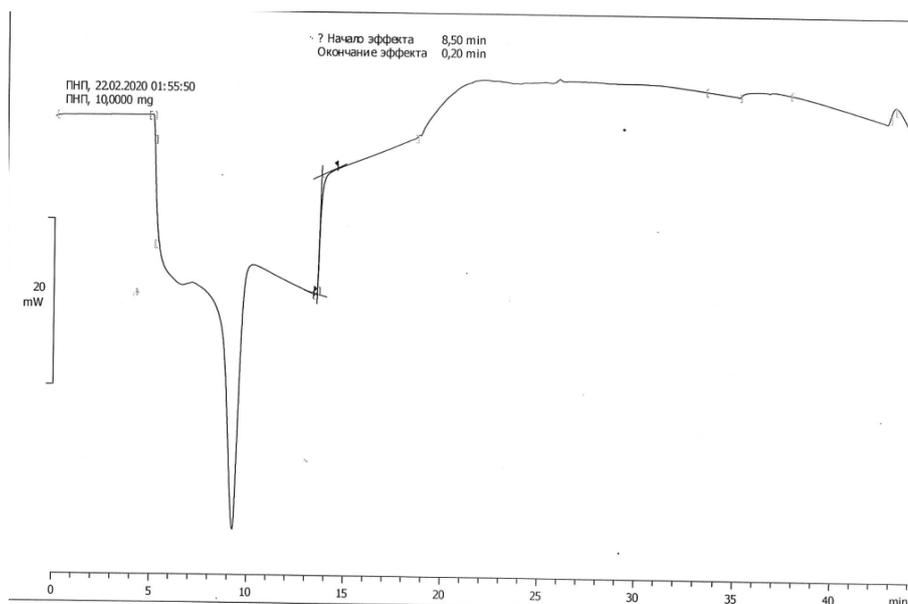


Рис. 7. ИВО контрольного образца

Время окисления кислородом на графиках обозначен касательными линиями и характеризует период при температуре 200 °С, в течение которого выделяется наибольшее количество энергии.

Анализ результатов ДТА (см. рис. 4–7) показывает, что на контрольном образце период индукции достигает максимального значения выделения энергии после начала испытания практически через 9 мин (рис. 13). При добавлении наполнителя время варьируется следующим образом: древесной муки – 8,5 мин, крахмала – 7,8 мин; мелкодисперсной банановой кожуры до 4,2 мин.

Кроме того, наблюдаются как эндо-, так и экзотермические эффекты полученных образцов. Эндотермические процессы можно объяснить удалением физически связанной воды в композициях, а экзотермические – окислением лигнина и полисахарида [14].

При исследовании процессов биоразложения предлагаемой полимерной композиции, руководствуясь положениями ГОСТ Р 57225-2016, исследуемые образцы помещали в контейнеры с подготовленным компостом и выдерживали их при 30 °С и 60 % содержании влаги в почве. По истечении трех месяцев нахождения образцов в специальных условиях, способствующих биоразложению, было осуществлено взвешивание и рассчитана потеря массы в процентных соотношениях. Для композиции, где в качестве наполнителя использовался крахмал, потеря массы составила 0,006 %; для банановой кожуры

0,02 %; с древесной мукой масса осталась прежней.

На сегодняшний день данное испытание продолжается. Возникает необходимость в проведении эксперимента в естественных условиях и при более длительном сроке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований были получены композиции на основе полиэтилена и природных наполнителей.

Проанализированы различные рецептуры при добавлении компатибилизатора и наполнителя и выбраны наиболее оптимальные варианты.

Получены экспериментальные данные испытаний, а именно биоразлагаемость в почве, влагопоглощение полученных композиций и индукционное время окисления. На их основе сделан вывод, что наиболее эффективным наполнителем в исследуемых образцах является мелкодисперсная банановая кожура.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Проблемы современной технологии полимеров: монография / В. Ф. Каблов ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – 325 с.
2. Глухих, В. В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов / В. В. Глухих, А. Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О. В. Стоянов // Актуальные проблемы физико-химии и переработки полимеров и композитов. Т.1. – Казань: Центр информационных технологий и издательской деятельности, 2012. – 150 с.
3. Вильданов, Ф. Ш. Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования /

Ф. Ш. Вильданов, Ф. Н. Латыпова, П. А. Красуцкий, Р. Р. Чанышев // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. № 1. – С. 135–139.

4. Гарифуллина, Л. И. Биоразложение полимерных пленочных материалов / Л. И. Гарифуллина, Н. И. Ли, Р. М. Гарипов, А. К. Миннахметова // Вестник технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 1. – С. 47–52.

5. Патент RU 2 710 834 C1. Биологически разрушаемая термопластичная композиция / Марянина Е. В. // Дата публикации: 14.01.2020.

6. Лонг, Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / Ю. Лонг. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – С. 37–41.

7. Суворова, А. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала / А. И. Суворова, И. С. Тюкова, Е. И. Труфанова // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 32–38.

8. Фомин, В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. – 2001. – № 2. – С. 42–52.

9. Полякова, Е. А. Биоразлагаемая полимерная композиция для изготовления элементов декора / Е. А. Полякова, И. С. Коротнева, Б. С. Туров // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 6. – С. 64–72.

10. Керницкий, В. И. Биополимеры - дополнение, а не альтернатива / В. И. Керницкий // Полимерные материалы. – 2015. – № 2. – С. 28–34.

11. Роговина, С. З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов / С. З. Роговина // Высокомолекулярные соединения, серия С. – 2016. – Т. 58. № 1. – С. 68–80.

12. ГОСТ 4650-2014 Пластмассы. Методы определения водопоглощения. – М.:

13. Масталыгина, Е. Е. Структура, свойства и биоразлагаемость тройных композиций – полипропилен, полиэтилен низкой плотности и природные наполнители / Е. Е. Масталыгина. – М., 2015.

14. Ней Зо Лин. Технологические и эксплуатационные свойства наномодифицированного полиэтилена: автореферат дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Ней Зо Лин; [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева]. – Москва, 2017. – 16 с.

REFERENCES

1. Kablov V.F. Problems of modern technology of polymers: monograph / V.F. Kablov; VPI (branch) VolgSTU. - Volgograd, 2019 - 325 p.

2. Gluhih V.V., Shkuro A.E., Guda T.A., Stoyanov O.V. Obtaining, properties and application of biodegradable wood-polymer composites // In the book. "Actual problems of physical chemistry and processing of polymers and composites" Volume 1 - Kazan: Center for Information Technologies and Publishing, 2012.- 150 p.

3. Vildanov F. Sh., Latypova F.N., Krasutsky P. A., Chanyshv R.R Biodegradable Polymers - Current State and Prospects of Use // BASHKIR CHEMICAL MAGAZINE Vol. 19 No. 1. - 2012.- P.135-139

5. Patent RU 2 710 834 C1. Maryanina E.V. / Biologically degradable thermoplastic composition.//. Date of publication: 01/14/2020.

6. Long Yu. Biodegradable polymer blends and composites from renewable sources / Ed. –SPb.: Scientific foundations and technologies, 2013. – P.37-41.

7. Suvorova A.I., Tyukova I.S., Trufanova E.I. Biodegradable polymer materials based on starch // Successes in Chemistry. –2000.- T 69, No. 5.- S. 32-38.

8.Fomin V. A, Guzeev V.V. Biodegradable polymers, state and prospects of use // Plastics.-2001- No. 2.- C 42-52

9. Polyakova E.A., Korotneva I.S., Turov B.S. Biodegradable polymer composition for the manufacture of decorative elements // Modern problems of science and education. - 2014. - No. 6.- S. 64-72.

10. Kernitsky, V.I. Biopolymers - addition, not an alternative / V.I. Kernitsky // Polymer materials. - 2015. - No. 2. - S. 28-34./ No. 2

11. Rogovina S.Z. Biodegradable polymer compositions based on synthetic and natural polymers of various classes. // High-molecular compounds, series S. 2016. T. 58. No. 1. P. 68-80.

12. GOST 4650-2014 Plastics. Methods for determining water absorption

13. Mastalygina E.E. Structure, properties and biodegradability of ternary compositions - polypropylene, low density polyethylene and natural fillers, M.-2015.

14. Ney Zo Lin. Technological and operational properties of nanomodified polyethylene: abstract of thesis. ... candidate of technical sciences: 05.17.06 / Ney Zo Lin; [Place of protection: Ros. chemical technol. un-t them. DI. Mendeleev]. - Moscow, 2017.-16 p.

V. F. Kablov, I. N. Khlobzheva, Yu. S. Sherbatih

RESEARCH OF PROPERTIES OF BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITIONS BASED ON POLYETHYLENE

**Volzhsky polytechnic institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The article is devoted to the study of the properties of biodegradable polymer compositions based on polyethylene with natural fillers based on cellulose-containing polymer materials. A comparative analysis was carried out between various natural fillers used in the formulation of the compositions.

Keywords: polyethylene, biopolymers, biodegradation, composite materials, fillers.

УДК 677.46

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-99-102

*Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, Д. С. Шиповская, Л. К. Бунеева***ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКОСТИ ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫХ НИТЕЙ*****Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
E-mail: keibal@mail.ru**

Представлены результаты исследований огнезащитных пропиточных составов на основе водного раствора поливинилового спирта и антипиреющей добавки – бората метилфосфита. Доказана эффективность применения одностадийной обработки хлопчатобумажных нитей указанными пропиточными составами. Установлено, что разработанные пропиточные составы для хлопчатобумажных нитей показали высокую эффективность термо- и огнезащитного действия. Проведена оценка влияния рецептур разработанных пропиточных составов на водопоглощение и прочность хлопчатобумажных нитей.

Ключевые слова: хлопчатобумажная нить, огнестойкость, антипирен, поливиниловый спирт, пропиточный состав, борат метилфосфита.

Хлопчатобумажные волокна достаточно широко применяются во многих отраслях в виде тканей. Однако наряду с многочисленными достоинствами указанные волокна обладают повышенной пожарной опасностью.

В результате обработки эффективными средствами огнезащиты исключается возможность загорания текстильных материалов от малокалорийных источников зажигания, ограничивается распространение пламени по поверхности, снижается дымообразующая способность, токсичность продуктов терморазложения и тепловыделения.

Наиболее распространенным способом огнезащиты является поверхностная обработка или пропитка с применением замедлителей горения реакционного или аддитивного типа [1].

Значительная часть применяемых на сегодняшний день огнезащитных пропиточных составов для хлопчатобумажных нитей и тканей не могут сохранить первоначальные упругопрочностные свойства защищаемого материала. Поэтому поиск эффективных огнезащитных пропиточных составов, позволяющих сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства, остается актуальным и сегодня. Традиционными средствами огнезащиты для поверхностной или объемной обработки текстильных материалов являются фосфор-, азот- и галогенсодержащие соединения [2].

Ранее [3–4] был разработан способ огнезащиты целлюлозных материалов, заключающийся в обработке бумаги и хлопчатобумажной ткани поочередно растворами поливинилового спирта (ПВС), а затем растворами фосфорбор-

содержащего олигомера. Указанный способ позволял получить удовлетворительные огнезащитные свойства указанных материалов.

Основываясь на том, что поливиниловый спирт может вступать во взаимодействие с боратом метилфосфита (ФБО) в мягких условиях с образованием сшитых структур, авторами разработаны эффективные огнезащитные пропиточные составы на основе указанных соединений для хлопчатобумажных нитей.

Целью работы является оценка эффективности огнезащитного действия пропиточных составов на основе бората метилфосфита и поливинилового спирта для хлопчатобумажных нитей.

В ходе исследований были разработаны пропиточные составы, представляющие собой водные растворы поливинилового спирта, дополнительно содержащие антипиреющую добавку – борат метилфосфита (ФБО). Рецептуры пропиточных составов представлены в табл. 1.

Образцы хлопчатобумажных нитей 50 текс х 5 (ОСТ 17-15-016-94) обрабатывались пропиточными составами в течение 15 минут с последующим отжимом и сушкой при нормальных условиях в течение 24 часов.

Для подтверждения термостабилизирующего действия пропиточных составов исследовалась стойкость обработанных хлопчатобумажных нитей к термоокислительной деструкции. Пиролиз проводился при температурах 400–500 °С в течение 30 минут. Стойкость к термоокислительной деструкции образцов оценивали по потере массы образцов, результаты испытаний приведены на рис. 1.

© Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Шиповская Д. С., Бунеева Л. К., 2020.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 19-43-340001 р-а «Научные основы создания нано-микрорегетерогенных структурированных адгезионных слоев и покрытий в композиционных полимерных материалах».

Таблица 1

Рецептуры пропиточных составов на основе водного раствора фосфорборсодержащего олигомера и поливинилового спирта

Компоненты составов	Номер композиции			
	1	2	3	4
	Содержание компонентов, масс.ч			
ФБО	10,0	15,0	20,0	25,0
Вода	97,0	97,0	97,0	97,0
ПВС	3,0	3,0	3,0	3,0

Установлена стойкость обработанных хлопчатобумажных нитей к термоокислительной деструкции, что подтверждается снижением их потери массы в ходе пиролиза по сравнению с необработанной нитью с 80 % до 50 % при 400 °С и со 100 % до 70 % при 500 °С. Увеличение содержания ФБО в пропиточных со-

ставах приводит к увеличению коксового остатка в ходе термоокислительной деструкции и снижению горючести нитей. Образующийся вспененный слой играет роль теплоизолятора, т. е. уменьшает температуру в зоне реакции и ограничивает поступление кислорода к источнику горения.

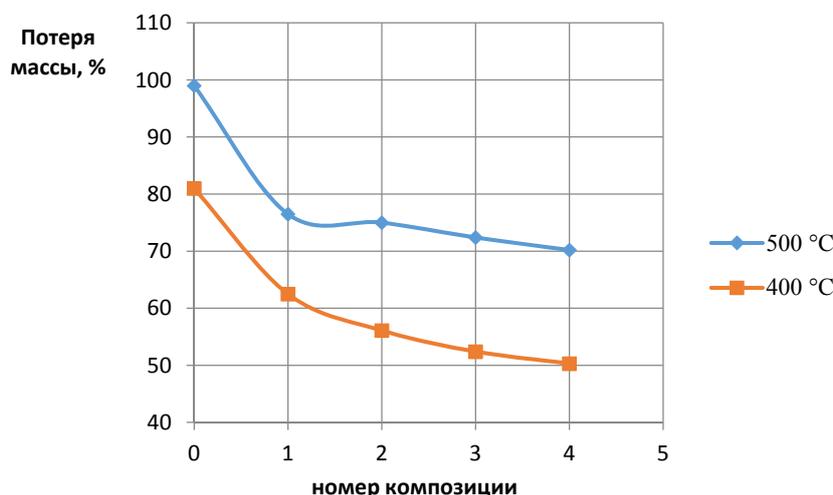


Рис. 1. Влияние рецептуры пропиточных составов на стойкость к термоокислительной деструкции образцов хлопчатобумажной нити (время пиролиза 30 мин)

Важным и ключевым обстоятельством является то, что огнезащитная модификация образцов хлопчатобумажных нитей, разработанными пропиточными составами повышает их стойкость к источнику открытого огня, что подтверждается замедлением распространения огня по поверхности образца по сравнению с необработанной нитью. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Кроме того, применение разработанных пропиточных составов позволило существенно улучшить физико-механические свойства нитей. Установлен рост прочностных показателей модифицированных нитей по сравнению с исходными характеристиками в среднем на 20–30 %.

Таблица 2

Влияние пропиточных составов на огнестойкость хлопчатобумажной нити

Номер композиции	Огнестойкость
Исходная нить	Горит
1	Затухает через 5 секунд
2	Затухает через 2 секунды
3	Не воспламеняется
4	Не воспламеняется

При этом привес нитей после пропитки не превышает 3–6 %. Повышение прочностных пока-

зателей, по-видимому, происходит за счет локализации микродефектов на поверхности отдельных волокон, чему способствует образова-

ние прочной защитной пленки из пропиточного состава. Аналогичный эффект был описан ранее на примере полиамидных нитей [5].

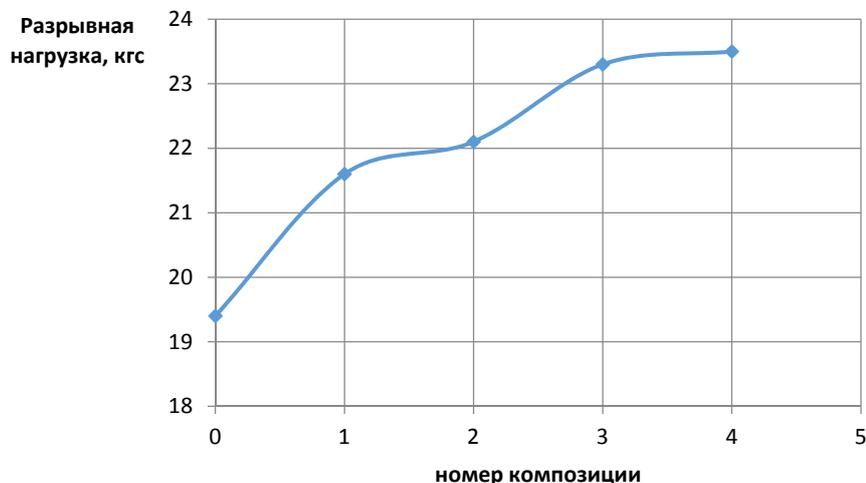


Рис. 2. Влияние рецептуры пропиточных составов на прочностные показатели хлопчатобумажных нитей

Особо следует отметить, что разработанные пропиточные составы обладают высокой адгезионной прочностью связи с волокнами и проявляют удовлетворительную стойкость к водным обработкам.

Для оценки стойкости нитей к воздействию окружающей среды было исследовано водопоглощение (рис. 3). Выявлено, что показатель

водопоглощения нитей, обработанных пропиточными составами, достигает 77 %, тогда как исходная нить имеет значение водопоглощения 38 %. С дальнейшим ростом содержания ФБО в пропиточном составе показатель водопоглощения начинает монотонно снижаться, что связано с ростом степени сшивания пленки ПВС на поверхности хлопчатобумажной нити.

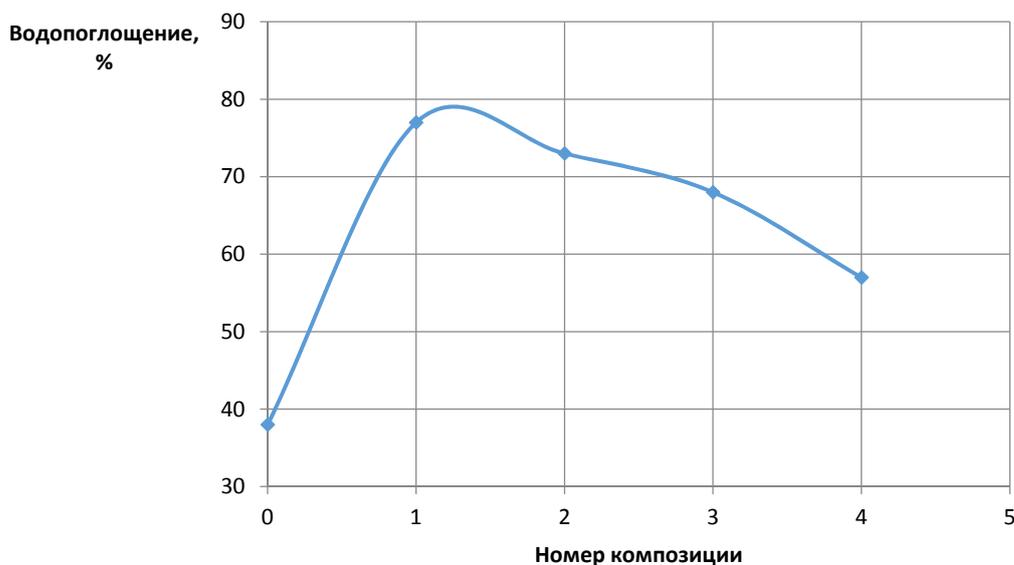


Рис. 3. Влияние рецептуры пропиточных составов на водопоглощение хлопчатобумажных нитей

Полученные результаты дают возможность предположить, что исследуемые пропиточные

составы могут быть использованы для придания хлопчатобумажным нитям некоторых сор-

бционных свойств, что позволит расширить область применения хлопчатобумажных нитей.

В целом проведенные исследования показали большую эффективность применения одностадийной обработки хлопчатобумажных нитей пропиточными составами на основе водного раствора поливинилового спирта и антипирингующей добавки – бората метилфосфита.

Разработанные пропиточные составы для хлопчатобумажных нитей показали высокую эффективность огнезащитного действия, что позволяет рекомендовать их к широкому использованию для производства технических тканей специального назначения, а также для производства спецодежды.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Букин, А. С. Оценка пожарной опасности текстильных материалов / А. С. Букин // Технический текстиль.- 2001. – № 2. – С. 18–19.
2. Перепелкин, К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов / К. Е. Перепелкин // Хим. волокна. – 2005. – № 2. – С. 37–51.
3. Шиповский, И. Я. Способ огнезащитной модификации бумаги и ткани и определение основных свойств / И. Я. Шиповский, О. И. Тужиков, С. Н. Бондаренко,

И. Ю. Горяйнов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2004. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 1). – С. 105–109.

4. Патент РФ №2254341 C1 C08 B 15/05. Способ получения модифицированных целлюлозных материалов / Шиповский И. Я., Бондаренко С. Н., Тужиков О. И., Горяйнов И. Ю. – Оpubл. 20.06.05.

5. Кейбал, Н. А. Полиамидные волокна с улучшенным комплексом свойств / Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов, Д. Г. Гоношилов // Химические волокна. – 2009. – № 3. – С. 34–35.

REFERENCES

1. Bukin, A. S. Assessment of fire hazard of textile materials / A. S. Bukin // Technical textiles.- 2001.- #2. - p. 18-19
2. Perepelkin, K. E. Principles and methods of modification of fibers and fibrous materials / K. E. Perepelkin // Chem. fibers. - 2005. - #2. - Pp. 37-51.
3. Shipovsky I. Ya., Tuzhikov O. I., Bondarenko S. N., Goryainov I. Yu. Method of fire-resistant modification of paper and fabric and determination of basic properties. Izvestiya Volgstu Chemistry and technology of Organoelement monomers and polymer materials, 2004, issue 1, no. 2 p. 105-109.
4. Russian patent no. 2254341 C1 C08 In 15/05. A method of producing a modified cellulosic material. Shipovsky I. Ya., Bondarenko S. N., Tuzhikov O. I., Goryainov I. Yu. Publ. 20.06.05.
5. N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, V. F. Kablov, And D. G. Gonoshilov. Polyamide fibers with an improved complex of properties // Chemical fibers-2009. - №3. - p. 34-35.

N. A. Keibal, V. F. Kablov, D. S. Shipovskaya, L. K. Buneeva

INCREASING OF THERMAL FIRE RESISTANCE OF COTTON THREADS

**Volzhsky polytechnic institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The results of studies of fire - resistant impregnating compositions based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol and an antipyretic additive-methylphosphite borate are presented. The effectiveness of single-stage processing of cotton threads with these impregnating compositions has been proved. It is established that the developed impregnating compositions for cotton threads have shown high efficiency of thermal and fire-retardant action. The influence of the developed impregnation formulations on water absorption and strength of cotton threads was evaluated.

Keywords: cotton thread, fire resistance, flame retardant, polyvinyl alcohol, impregnating composition, methylphosphite borate.

УДК 622.244.44

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-102-108

*В. А. Козловцев, Т. П. Алейникова, А. Б. Голованчиков,
Е. В. Козловцев, М. С. Поветкин, Р. И. Барбарук*

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ – АНАЛОГОВ КСАНТАНОВЫХ СМОЛ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Волгоградский государственный технический университет
E-mail: kozlovtsev_va@vstu.ru

В данной статье проведен анализ эффективности применения ксантановых смол для бурения и нефтегазодобычи. Показано, что подобные функции могут выполнять водорастворимые полимеры после их структурирования и введения дополнительных реагентов, регулирующих количество водородных связей между ограниченно набухающими мини-гелями. Приведен вариант создания такой композиции, на основе поливинилового спирта, модифицированного эпихлоргидрином и тетраборатом натрия.

Ключевые слова: нефтегазодобыча, *Xanthomonas campestris*, ХС-полимеры, функциональный аналог, ПВС, эпихлоргидрин, тетраборат натрия, ограниченно-набухающие, структуры, водородные связи, тиксотропия, реология, инвертные эмульсии.

Водорастворимые полимеры находят широкое применение при бурении, заканчивании, гидроразрыве пласта, капитальном ремонте скважин и повышении продуктивности пластов при нефтегазодобыче. Они обладают рядом ценных свойств, позволяющих регулировать параметры буровых растворов, снижать обводненность продукции, создавать повышенную вязкость для формирования трещин и транспорта проппанта, а также условия для увеличения коэффициента вытеснения остаточной нефти при закачке полимерно-водных растворов в режиме заводнения.

В данной статье проведен анализ эффективности применения ксантановых смол и варианты создания их аналогов из синтетических и искусственных полимеров для интенсификации бурения и процессов нефтегазоизвлечения.

Полимерные материалы, применяемые для бурения должны создавать условия для выполнения буровым раствором ряда основных функций [1], характеризующихся показателями, способствующими повышению нефтеотдачи [2].

Буровые растворы – это многокомпонентные системы сложного состава, зависящего от геолого-технических, климатических условий бурения, а также от стадий разработки месторождений нефти или газа и динамики их добычи. Нет универсальных буровых растворов, все они отличаются составом, свойствами и областью применения.

Количество водорастворимых полимеров, используемых для интенсификации нефтегазодобычи не столь велико, и они могут иметь различное ММР, структуру, и термостойкость от 60 до 230 °С, соответственно для большинства природных и синтетических полимеров. Из наиболее часто применяемых для буровых растворов полимеров можно выделить полисахариды растительного и микробного происхождения – производные целлюлозы, крахмала, декстран, ксантановые смолы и синтетические полимеры – полиакриламид, гидролизованный полиакриламид, полиэтиленоксид, поливинилпирролидон и ряд других [3]. Биополимеры применяются в процессах нефтедобычи в меньших масштабах, хотя эффективность их применения выше, чем синтетических полимеров [4]. Наибольшей совокупностью требуемых технологических качеств обладают ксантановые смолы (ХС-полимеры). Уникальность свойств ХС-полимера обусловлена химическим строением и формой надмолекулярных структур, образующихся при

микробном синтезе под действием штаммов бактерий *Xanthomonas campestris*.

В водных растворах (0,1–2 % масс.) ХС-полимеры, молекулярная масса, которых может изменяться от 5 до 20 млн [5], склонны к самоассоциации и с увеличением их концентрации в растворе формируется гель, представляющий трехмерную сетку, образованную из двойных спиралей, связанных водородными и Ван-дер-Ваальсовыми силами [6]. Особенностью растворов этих биополимеров в воде является их способность к быстрой релаксации напряжений (40 ms для 1 % масс. раствора [7, 8]) с образованием тиксотропных структур, обладающих высокой вязкостью при отсутствии и низких скоростях сдвига, и достаточно лабильных, распадающихся при малых напряжениях сдвига.

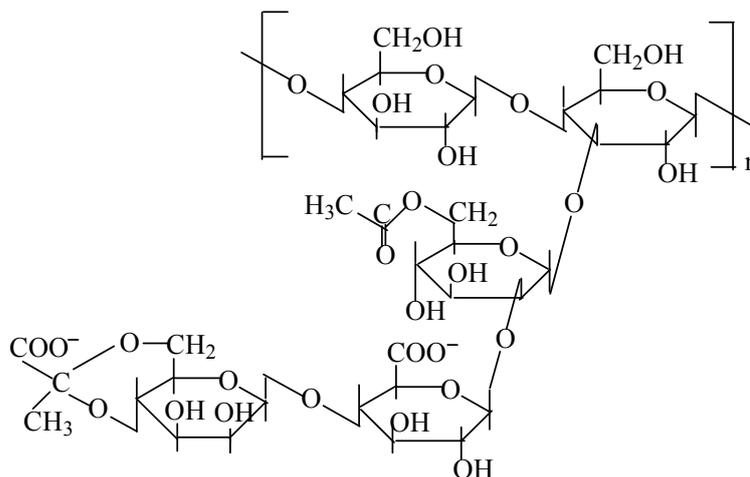
Это позволяет снизить потери давления внутри бурительной колонны и на долоте, увеличить скорость проходки, свести к минимуму вероятность дифференциального прихвата труб при спускоподъемных операциях. В некоторых случаях необходимо большее время релаксации напряжений, например, в процессах заводнения для более полного извлечения остаточной нефти, количество которой может достигать 70 % и выше от начальной нефтенасыщенности. В этом случае требуется создание изовязкостных (по сравнению с вытесняемой нефтью) водных растворов биополимеров с более широким интервалом времен релаксации напряжений [8].

ХС-полимеры устойчивы в растворах солей (хлоридов и сульфатов металлов) и обеспечивают стабильность своих свойств, и термостойкость буровых растворов до 120 °С. Однако в России эти биополимеры производятся ограниченно, их закупают в основном в Китае, Франции или США. Несмотря на высокую стоимость, такие полимерные добавки к буровым растворам широко применяют в России, особенно для безглинистых и малоглинистых промысловых жидкостей при бурении наклонно-направленных и горизонтальных участков скважин, для сохранения коллекторских свойств продуктивных пластов и достижения высоких технико-экономических показателей при извлечении остаточной нефти. Однако биологическая деструкция полисахаридов, требующая применения бактерицидов в буровых растворах, а также ограниченная возможность регулирования необходимых тиксотропных свойств и высокая стоимость снижают эффективность их использования.

Целью данной работы является анализ причин, обуславливающих эффективность работы ХС-полимеров в нефтегазодобыче и создание принципиальных подходов к синтезу синтетических и искусственных полимеров с комплексом реологических свойств ксантановых смол, но более термостойких и экономичных.

Структурные особенности биополимерного состава ХС-полимеров

Основной особенностью ХС-полимеров является наличие в их составе большого числа функциональных химически связанных активных групп – гидроксильных, альдегидных, карбоксильных, карбонильных, ацетатных и аминных:



Такие структуры боковых цепей ксантановой смолы создают множество межмолекулярных связей, включая водородные, придающих биополимеру тиксотропные свойства, и ионных связей, разрушающихся и восстанавливающихся в присутствии одновалентных и поливалентных катионов. Это позволяет успешно использовать ХС-полимеры в качестве эффективной добавки в буровые растворы, придающей им необходимые реологические свойства – пластическую вязкость, динамическое и статическое (СНС) напряжение сдвига. Благодаря этому ксантановые смолы успешно используются и в качестве носителя твердой фазы – пропантов при гидроразрыве пласта. При температурах выше 75 °С макромолекулы принимают скрученную конформацию, а боковые звенья закручиваются вокруг основной цепи.

Следует отметить, что подобные структуры биополимеров – липополисахаридов (ЛПС), образующихся под действием бактерий рода *Xanthomonas campestris*, имеют множество вариаций, как за счет микробной клетки, так и за счет питательной среды, условий синтеза и практически меняются беспредельно [9]. Основным компонентом пластического слоя внешней мембраны грамотрицательных бактерий ХС-полимеров являются ЛПС. Структурам бактериальных полисахаридов и ЛПС посвящены обзоры [10, 11].

Данные по химическому составу и строению внеклеточных ЛПС грамотрицательных бактерий ограничены [12]. Информация по физико-химическим свойствам ЛПС микроорганизмов данного вида ХС-полимеров немногочисленна. Показано [13], что бактерии штамма *Xanthomonas campestris* способны выделять в окружающую среду два различных ЛПС:

1) внеклеточный липополисахарид, отличающийся по своему строению от ЛПС наружной мембраны бактерий;

2) углеводсодержащий ЛПС из культуральной жидкости, представляющий собой полисахаридлипидный комплекс, олигосахариды (О-ПС) и модифицированные моносахариды.

В состав ЛПС из наружной мембраны штамма *Xanthomonas campestris* входят два О-ПС, имеющие нейтральный и отрицательный заряд и состоящие из остатков рамноз и фукоз. Эти полисахариды не растворимы в воде и выполняют в бактериях структурные функции, обеспечивая их целостность и защиту от окружающих их микроорганизмов и внешней среды. Размеры бактерий, защищенных такой мембранной оболочкой, составляют $(0,4 \div 0,7) \times (0,7 \div 1,8)$ мкм. Такая оболочка с одной стороны создает условия для подвижности бактерий друг относительно друга, с другой – придает им свойство ограниченной набухаемости и устойчивости от проникновения поливалентных

катионов внутрь клетки. Культуральная жидкость, вырабатываемая бактериями, состоящая из разветвленных полисахаридов создает дополнительные «мостики» между оболочками, придавая им тиксотропные свойства.

Уникальные реологические свойства водорастворимых полисахаридов, продуцируемых штаммом *Xanthomonas campestris*, определяются строением их цепей и образующихся структур при взаимодействии с моно и поливалентными катионами. Свободные гидроксильные группы полисахаридов легко замещаются, алкилируются и ацилируются. Полисахариды способны образовывать циклические и пространственные структуры, обусловленные внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Важную роль при этом играют водородные связи, энергия которых может меняться в диапазоне от 5 до 100 кДж/моль и зависит от их числа. Создание синтетических аналогов ХС-полимеров станет возможным при использовании полимеров с подобными группами и функциями структуры, обеспечивающих регулирование реологических свойств как за счет количества водородных связей, так и за счет мини-гелей, защищенных оболочкой и имеющих требуемые размеры и количество функциональных групп.

Таким образом, структуры, образующиеся с помощью штаммов *Xanthomonas campestris*, и их функциональные аналоги можно смоделировать и синтезировать из водорастворимых полимеров, например, эмульгированием до размеров, подобных клетке бактерии с образованием на поверхности эмульсии сшитых макромолекул, имеющих свободные активные группы, способные образовывать водородные и ионные связи. Создание устойчивого барьера из сшитых макромолекул предотвращает слияние капель эмульсии. Эмульсии этого вида – вода в органической среде – называются инвертными или обратными [6]. Кроме того, добавка олигомерных продуктов к таким композициям подобно «культуральной жидкости» будет образовывать «мостики» между частицами мини-эмульсии. Такие инвертные эмульсии применяются при бурении растворимых или набухающих в воде пород. Возможны и другие варианты создания подобных структур из трехмерных водных гелей путем их механического диспергирования до размеров соизмеримых с размерами пор разбуриваемой породы и добавок разветвленных полимеров, содержащих несколько функциональных групп, спо-

собных образовывать межмолекулярные связи «мостики» между макромолекулами на поверхности различных мини-гелей. Гидроколлоиды таких гелей создают структурную вязкость, предотвращающую процессы синерезиса. Такими добавками можно регулировать реологические свойства подобных дисперсий и создавать необходимые условия для изовязкостного вытеснения «защемленной нефти», повышая коэффициент нефтеизвлечения.

Условия и компоненты для образования инвертных эмульсий

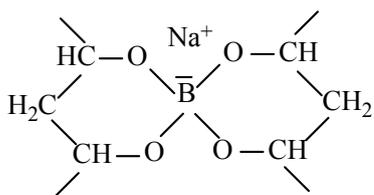
Анализ практики нефтедобычи показывает, что продуктивность скважин непосредственно связана с качеством бурового раствора, особенно это важно при заканчивании скважин, гидроразрыве пласта и повышении нефтеотдачи с использованием полимерных растворов. Устранение загрязнений призабойной зоны продуктивных горизонтов пласта достигается за счет использования буровых растворов на углеводородной основе.

Для образования инвертных эмульсий из водорастворимых полимеров, эмульгированных в углеводородной фазе необходимо обеспечение специальных условий и реагентов – ПАВ, степени диспергирования, соотношения компонентов, температуры и т. п.

В буровых растворах на углеводородной основе широкое применение находит дизельное топливо, представляющее смесь ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов C_6-C_{30} . Введенная в этот раствор вода со специальными добавками создает инвертные эмульсии. Эмульгированная вода может содержать полимеры, соли, щелочи, специальные добавки, регулирующие вязкость, несущую способность, различные утяжелители, изменяющие плотность буровых растворов и т. д. Поэтому авторами в качестве модельной углеводородной фазы выбран пара-ксиллол, не смешивающийся с водой. Для образования инвертных эмульсий с учетом нерастворимости в воде и растворимости в углеводородной фазе в качестве ПАВ использовали стеарат кальция, а в качестве водорастворимого полимера – поливиниловый спирт (ПВС), температура деструкции которого составляет 230 °С. Для создания устойчивого барьера, предотвращающего слияние капель эмульсии, проводили структурирование макромолекул ПВС, находящихся на ее поверхности, эпихлоргидрином с образованием ковалентно-сшитых цепей макромолекул по реакции:

Создание эмульсии с различной степенью замещения позволит регулировать тиксотропные свойства таких эмульсий за счет изменения энергии водородных связей, возникающих между частицами эмульсий.

Оболочка эмульсии с ограниченной способностью к набуханию подобна наружной мембране штамма *Xanthomonas campestris*. Такие эмульсии позволяют регулировать пластическую и динамическую вязкость буровых растворов, а их тиксотропные свойства, СНС можно регулировать, как за счет числа незамещенных ОН групп на поверхности эмульсии, способных образовывать водородные связи, так и размеров и концентрации эмульсии. Требуемое значение СНС можно создать дополнительно за счет обработки макромолекул ПВС, находящихся на поверхности оболочки и содержащих незамещенные гидроксильные группы борной кислотой или тетраборатом натрия с образованием межмолекулярного хелатного соединения:



Следовательно, реологические свойства буровых растворов, содержащих модифицированные эмульсии полимеров можно регулировать как за счет концентрации и размеров эмульсии в растворе, так и за счет числа групп, связанных тетраборатом натрия. Таким образом, предлагаемый способ создания модифицированных полимерных эмульсий позволит создавать аналоги ксантановых смол практически из всех водорастворимых полимеров. Данный подход к изготовлению полимерных эмульсий можно успешно реализовать на типовом оборудовании буровых установок.

По-видимому, данная система представляет собой мицеллярные студни, состоящие из частиц эмульсии с пространственно сшитой оболочкой из ограниченно набухающих макромолекул, соединенных химическими связями и заключенными внутри ее растворимыми макромолекулами. Сшитая оболочка таких мицеллярных студней предотвращает неограниченное растворение находящихся внутри нее макромолекул из-за невозможности их диффузии через полупроницаемую сшитую полимер-

ную оболочку. Оболочка мини-мицеллы способна сохранять свои размеры, поскольку состоит из пространственно-сшитых макромолекул и может только ограниченно набухать. Олигомерные вещества с набором функциональных групп, способных образовывать водородные и межмолекулярные связи с подобными группами на поверхности мини-мицелл будут обеспечивать возможность регулирования тиксотропных свойств с различными временами релаксации внутренних напряжений в таких мини-гелевых структурах.

Выводы

Анализ состава, структуры и областей применения биополимеров, продуцируемых бактериями штамма *Xanthomonas campestris*, позволяет объяснить их эффективность в качестве компонентов для буровых растворов и полимерно-водных сред для интенсификации нефтегазодобычи в режиме заводнения. Преимущество использования таких полимеров обусловлено составом, молекулярным и надмолекулярным строением, наличием групп, образующих водородные связи. Сочетание сшитых, сильно разветвленных и олигомерных полисахаридов объясняет функциональные способности таких полимеров регулировать реологические и тиксотропные свойства их растворов. Структуры, подобные ХС-полимерам, можно воспроизводить и из синтетических и искусственных полимеров путем их химической и физической модификаций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козловцев, В. А. Буровые растворы, содержащие эмульсии водорастворимых полимеров / В. А. Козловцев, Т. П. Алейникова, В. В. Пруденков, Д. С. Шейкин // Актуальные проблемы науки о полимерах: сб. тр. всерос. науч. конф. – Казань, 2018. – С. 143.
2. Рязанов, Я. А. Энциклопедия по буровым растворам / Я. А. Рязанов. – Оренбург: Летопись, 2005. – 664 с.
3. Глуценко, В. Н. Нефтепромышленная химия: В 5 т. Т. 2 / В. Н. Глуценко. – М.: Интерконтакт Наука, 2010. – 549 с.
4. Полимерные и углеводородные составы для повышения нефтеотдачи высокообводненных пластов / А. Г. Аюпов [и др.] // Нефтяное хозяйство. – 2003. – № 6. – С. 48–51.
5. Микробный синтез экзополисахаридов на C₁-C₂-соединениях / Т. А. Гринберг, Т. П. Пирог, Ю. Р. Малашенко, Г. Э. Пинчук. – Киев: Наукова думка, 1992. – 212 с.
6. Грей, Дж. Р. Состав и свойства буровых агентов (промывочных жидкостей) / Дж. Р. Грей, Г. С. Дарли. – М.: Недра, 1985. – 509 с.
7. Базилевский, А. В. Всплеск упругой жидкости – реологический тест полимерных растворов / А. В. Базилевский, А. Н. Рожков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 60, № 3. – С. 235–248.

8. Балакин, В. В. Экспериментальные исследования эффективности довытеснения нефти раствором биополимеров (Продукт БП-92) в зависимости от свойств нефти / В. В. Балакин, В. В. Губанов, К. А. Соболев // Нефтепромысловое дело. – 2014. – № 8. – С. 29–33.
9. Книрель, Ю. А. Строение липополисахаридов грамотрицательных бактерий наземных форм. III. Структура O-специфических полисахаридов / Ю. А. Книрель, Н. К. Кочетков // Биохимия. – 1994. – Т. 59, вып. 12. – С. 1784–1951.
10. Kenne, L. Bacterial polysaccharides / L. Kenne., B. Lindberg // Polysaccharides Ed. Aspinall G. O. N. Y. Academic Press. - 1983. - Vol. 2. – P. 287-363.
11. Janson, P. E. Structural Studies of the capsular polysaccharide from Streptococcus pneumoniae type VII / P. E. Janson, B. Lindberg, U. Lindquist // Carbohydr Res. - 1985.- Vol. 140, № 2. – P. 101- 110.
12. Здоровенко, Г. М. Внеклеточный липосахарид грамотрицательных бактерий / Г. М. Здоровенко // Микробиологический журнал. – 1988. – Т. 50, № 4. – С. 98–107.
13. Козулин, В. В. Полисахаридные комплексы, липополисахариды и O-специфические полисахариды бактерий Xantahmonas campestris pv. Campestris 8183^a / В. В. Козулин, А. Н. Никеров, О. Е. Макаров, И. М. Скворцов, В. В. Игнатов // Микробиология. – 1997. – Т. 56, № 2. – С. 192–197.
14. HyperChem for Windows AC Release 8.0 / Hyper Cube Inc. 2007, s/n 12-800-15017000060.
4. Polimernye i uglevodородnye sostavy dlya povyshe-niya nefteotdachi vysokoobvodnyonnyh plastov / Ayupov A. G. [i dr.] // Neftyanoe hozyajstvo. - 2003. – № 6. – P. 48–51.
5. Mikrobnyj sintez ekzopolisaharidov na S1-S2-soedineniyah / T. A. Grinberg., T. P. Pirog, YU. R. Malashenko, Pinchuk G.E. – Kiev: Naukova dumka, 1992. - 212 s.
6. Grej, Dzh. R. Sostav i svojstva burovnyh agentov (promyvochnykh zhidkostej) / Dzh. R. Grej, G. S. Darli. – M.: Nedra, 1985. - 509 s.
7. Bazilevskij, A. V. Vsplesk uprugoj zhidkosti – reologicheskij test polimernyh rastvorov / A. V. Bazilevskij, A. N. Rozhkov. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. – 2012. - T. 60, № 3. - S. 235 – 248.
8. Balakin V. V. Eksperimental'nye issledovaniya effektivnosti dovytesneniya nefti rastvorom biopolimerov (Produkt BP-92) v zavisimosti ot svojstv nefti / V. V. Balakin, V. V. Gubanov, K. A. Sobolev // Neftepromyslovoe delo. - 2014. - № 8. - S. 29-33.
9. Knirel', YU. A. Stroenie lipopolisaharidov gramotricatel'nyh bakterij nazemnyh form. III. Struktura O-specificheskikh polisaharidov / YU. A. Knirel', N. K. Kochetkov // Biohimiya. - 1994. - T. 59, vol. 12. - S. 1784-1951.
10. Kenne, L. Bacterial polysaccharides / L. Kenne., B. Lindberg // Polysaccharides Ed. Aspinall G. O. N. Y. Academic Press. -1983. - Vol. 2. – P. 287-363.
11. Janson, P. E. Structural Studies of the capsular polysaccharide from Streptococcus pneumoniae type VII / P. E. Janson, B. Lindberg, U. Lindquist // Carbohydr Res. - 1985.- Vol. 140, № 2. - P. 101- 110.
12. Zdrovenko, G. M. Vnekletochnyj liposaharid gramotricatel'nyh bakterij / G. M. Zdrovenko // Mikrobiologicheskij zhurnal. - 1988. – T. 50, № 4. – S. 98-107.
13. Kozulin, V. V. Polisaharidnye komplekсы, lipopolisaharidy i O-specificheskie polisaharidy bakterij Xantahmonas campestris pv. Campestris 8183^a / V. V. Kozulin, A. N. Nikerov, O. E. Makarov, I. M. Skvorcov, V. V. Ignatov // Mikrobiologiya. – 1997. – T. 56, № 2. – S. 192-197.
14. HyperChem for Windows AC Release 8.0 / Hyper Cube Inc. – 2007, s/n 12-800-15017000060.

REFERENCES

1. Kozlovtssev, V. A. Burovye rastvory, sodержashchie emul'sii vodorastvorimyh polimerov / V. A. Kozlovtssev, T. P. Aleinikova, V. V. Prudnikov, D. S. Sheikin // Aktual'nye problemy nauki o polimerah: sb. tr. vseros. nauch. konf. – Kazan', 2018. – P. 143.
2. Ryazanov, YA. A. Enciklopediya po burovym rastvoram / YA. A. Ryazanov. - Orenburg: Letopis', 2005. - 664 s.
3. Glushchenko, V. N. Neftepromyslovaya himiya: V 5 t. T. 2 / V. N. Glushchenko. – M.: Interkontakt Nauka, 2010.- 549 s.

*V. A. Kozlovtssev, T. P. Aleinikova, A. B. Golovanchikov, E. V. Kozlovtssev,
M. S. Povetkin, R. I. Barbaruk*

**PRINCIPAL APPROACHES TO CREATION OF POLYMER
COMPOSITIONS - ANALOGUES OF XANTHAN GUM FOR
THE INTENSIFICATION OF OIL AND GAS PRODUCTION**

Volgograd State Technical University

Abstract. This article analyzes the effectiveness of the use of xanthan gum for drilling and oil and gas production. It is shown that water-soluble polymers can perform such functions after their structuring and the introduction of additional reagents that regulate the amount of hydrogen bonds between the limited swellaible mini-gels. The option of creating such a composition based on polyvinyl alcohol modified with epichlorohydrin and sodium tetraborate is given.

Keywords: oil and gas production, Xanthomonas campestris, XC-polymers, functional analogue, PVOH, epichlorohydrin, sodium tetraborate, limited swelling, structures, hydrogen bonds, thixotropy, rheology, invert emulsions.

УДК 628.33/34

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-109-113

*В. Ф. Каблов¹, П. А. Зимовец², И. Н. Хлобжева¹***ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ОСТАТКОВ
ПРОПИТОЧНОГО СОСТАВА КОМБИНИРОВАННОЙ СИСТЕМОЙ
КОАГУЛЯНТОВ И ФЛОКУЛЯНТОВ**¹ Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета² ООО «Тора», г. Волжский

E-mail: innanic.i@yandex.ru

Описан процесс очистки жидких отходов от остатков промывки технологического оборудования производства технических тканей с пропиткой из синтетических волокон, загрязненных пропиточным раствором с использованием коагулянтов, флокулянтов, сорбентов и фильтрующих материалов. Рассмотрены проблемы применения реагентов для флокуляции и коагуляции и фильтрации сточных вод. Рассмотрены основные этапы очистки жидких отходов от загрязняющих веществ. Произведен выбор современных реагентов, определены их дозы для снижения мутности промывных вод.

Ключевые слова: жидкие отходы, коагуляция, гидроксихлорид алюминия, флокуляция, полиакриламид, биосорбенты, технология очистки.

ВВЕДЕНИЕ

Производственные жидкие отходы содержат большое количество опасных веществ, которые при попадании в водные объекты или на почвенный покров приводят к загрязнению окружающей среды. Содержание в объектах гидросферы таких веществ, как тяжелые металлы, биогенные и поверхностно-активные вещества и другие, вызвано сбросом большого количества недостаточно очищенных сточных вод. Несмотря на большое количество применяемых способов очистки жидких отходов, данная проблема приобретает все большую остроту.

Вопросы очистки жидких отходов, их обезвреживание и утилизация являются неотъемлемой частью проблемы охраны природы, оздоровления окружающей человека среды. Выбор оптимальной технологической схемы очистки жидких отходов – достаточно сложная задача, что обусловлено многообразием находящихся в воде примесей и высокими требованиями к качеству очистки. Важной составляющей при этом является и количество образовавшихся отходов, и экономическая целесообразность извлечения примесей. Для производственного водоснабжения промышленных предприятий необходимо рассматривать и возможность повторного использования очищенных сточных вод [1].

Традиционная технология очистки от загрязнений таких отходов включает в себя обработку их коагулянтами и флокулянтами с дальнейшим отстаиванием и фильтрованием обработанной воды.

Основным технологическим приемом удаления из воды грубодисперсных примесей, находящихся во взвешенном состоянии, и коллоидных органических загрязнений, присутствующих в воде в растворенном виде, является процесс коагуляции. В зарубежных изданиях, как правило, нет разделения на коагулянты и флокулянты, а все химические реагенты, участвующие в агрегации и седиментации, считаются флокулянтами [2].

В основе коагуляции лежит укрупнение коллоидных и взвешенных частичек дисперсной системы за счет введения неорганических коагулянтов (солей поливалентных металлов) или органических флокулянтов. Образующийся хлопьевидный осадок отделяют на стадии фильтрации или осаждения.

Очистка жидких отходов предполагает соблюдение определенных технологических условий, которые не всегда возможно соблюсти на практике. Кроме этого, как правило, их состав разнообразен по компонентному составу и факторам образования и требует выполнения отдельных исследований для каждого конкретного случая [3]. Поэтому технология очистки жидких отходов должна быть тщательно отработана в лабораторных условиях.

Существенным недостатком является и токсичность многих применяемых химических реагентов.

Многие загрязняющие вещества, присутствующие в стоках, препятствуют применению стандартных технологий водоочистки и требуют

комплексного подхода к способам очистки сточных вод сложного состава [1].

Из реагентных методов наиболее распространены способы очистки сточных вод с использованием коагулянтов. В качестве коагулянтов применяют, как правило, соли двухвалентного железа или алюминия, а также композиции коагулянтов с флокулянтами. Коагулянты и/или флокулянты подбираются в зависимости от количественного и качественного состава сточной воды [4]. При выборе коагулянта ориентируются на уровень заряда иона металла, на показатель кислотности (рН) жидких отходов. Кроме этого, эффективность процесса коагуляции и флокуляции зависит от интенсивности перемешивания, последовательности введения коагулянтов и флокулянтов. Одновременно с этим для проведения процесса очистки воды коагуляцией важен и температурный режим процесса очистки воды. Резкие колебания температуры могут привести к ухудшению качества очистки жидких отходов.

Гидроксохлорид алюминия (ГОХА) широко используется в качестве коагулянта для целей водоочистки [5]. Достоинством данного реагента является интенсификация процесса хлопьеобразования и осаждения коагулированной взвеси. Гидроксид хлорид алюминия является высокоэффективным коагулянтом нового поколения и представляет собой водный раствор солей алюминия общей формулы $Al_2(OH)_nCl_{6-n}$. [6].

Полиакриламидные флокулянты достаточно широко применяются для очистки питьевой воды, природных и промышленных сточных вод [7]. Неионные и анионные водорастворимые сополимеры акриламида и N-замещенных акриламидов применяют в качестве адсорбатов из водных систем [8]. Согласно теории Ла Мера, макромолекула флокулянта в результате одновременной адсорбции на двух или нескольких частицах дисперсии связывает их в агрегаты полимерными мостиками и снижает устойчивость дисперсной системы. Это так называемый мостичный механизм флокуляции [9].

В нашей стране в различных областях промышленности традиционно использовались в качестве флокулянтов – полиакриламид (ПАА) и его производные с молекулярной массой примерно $0,5 \cdot 10^6 \dots 6 \cdot 10^6$. На его основе созданы различные композиции флокулянтов. Добавки флокулянта на основе полиакриламида оказывают положительное влияние на гидравлическую крупность и плотность хлопьев, об-

разующихся в осветлителе со взвешенным осадком при введении ПАА через 2 мин после коагулянта [10].

Таким образом, поиск новых эффективных, экологических и экономичных способов очистки промышленных сточных вод является актуальным направлением.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследована возможность очистки жидких отходов от остатков промывки технологического оборудования производства технических тканей с пропиткой из синтетических волокон, загрязненных пропиточным раствором.

Целью исследований является очистка производственных жидких отходов с применением коагулянта гидроксохлорида алюминия (ГОХА) и флокулянта полиакриламида (ПАА) с последующим отделением осадка с помощью биофильтра на основе модифицированного измельченного тростника южного.

Исследуемые жидкие отходы представляют собой мутные цветные агрегативно устойчивые коллоидные системы, в которых органические вещества находятся в растворенном и эмульгированном состоянии. Растворенные вещества, присутствующие в эмульсии, не задерживаются обычными фильтрующими материалами. Кроме этого, в исследуемых жидких отходах могут содержаться следы минеральных загрязнений, поступающих при контакте жидкостей с различными продуктами.

В связи с этим одним из приемов повышения эффекта очистки является процесс коагуляции электролитами – коагулянтами и флокулянтами.

Предварительно, перед проведением коагуляции, отделяли крупнодисперсную взвесь отстаиванием в течение 10 мин с последующей фильтрацией.

Для определения оптимальных доз реагентов проводили пробное коагулирование в лабораторных условиях. В десять стаканов вместимостью 250 мл приливали 200 мл жидких отходов, в которые при постоянном перемешивании вносили определенный объем раствора коагулянта ГОХА. Пробу перемешивали в течение 5 мин, затем вносили определенный объем раствора флокулянта ПАА - А и снова перемешивали – 2 мин. По окончании процесса смесь отстаивали в течение 20 мин. В экспериментах варьировали дозировки исследуемых коагулянтов при постоянной дозировке флоку-

лянта 2 мг/л. Флокулянты, на основе полиакриламида, применяются в виде разбавленных водных растворов. Сначала был приготовлен 0,5 %-ный водный раствор ПАА-А, который разбавляли до концентрации 0,1 %-ного раствора.

Коагулянты и флокулянты на основе солей металлов чувствительны к величине рН очищаемых отходов. При несоответствии рабочего диапазона с исходными значениями рН значительно уменьшается степень осветления жидких отходов.

Показатель рН определяли с помощью рН-метра марки «рН-150Ми». Значение рН исходных образцов находилось в интервале 9,3–9,81рН.

Рекомендуется водную фазу с повышенной кислотностью нейтрализовать (растворами соды, извести, щелочи и др.) для повышения рН до 7–8. Возможен вариант использования осветленной воды, имеющей кислую реакцию среды, для процесса нейтрализации жидких щелочных отходов предприятия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, в образцах – 4, 5 наблюдается образование крупных хлопьев, что введет к их слипанию и образованию агломератов, которые имеют большую скорость осаждения.

Таблица 1

Результаты исследований очистки образца отходов

Номер образца	Доза коагулянта, мл	Вес осадка, г.	Значение рН фильтрата	Визуальные наблюдения
1	0,1	5	5,78	х/п * –мелкое
2	0,2	8,3	4,6	х/п – мелкое
3	0,3	8,3	4,7	х/п – среднее с расслоением
4	0,4	9,1	4,6	х/п –крупное, с последующим расслоением
5	0,5	10	4,54	х/п –крупное с расслоением
6	0,6	11,6	4,45	х/п – среднее с расслоением
7	0,7	15	4,3	х/п –мелкое
8	0,8	-	4,4	х/п отсутствует плотный слой
9	0,9	-	3,9	х/п отсутствует плотный слой.
10	1,0	-	4,0	х/п отсутствует плотный слой.

Примечание: х/п * – хлопкообразование.

Авторами исследована возможность совместного введения коагулянта и флокулянта в жидкие производственные отходы.

Для эффективной реагентной обработки исследуемых отходов предварительно готовят раствор коагулянта в виде 54 %-ного водного раствора гидроксохлорида алюминия и раствор флокулянта в виде 0,1 %-ного водного раствора полиакриламида (ПАА-А). При смешивании коагулянта 54 % ГОХА и 0,1 % раствора флокулянта ПАА А-150 наиболее оптимальным является соотношение коагулянт: флокулянт – 0,7:2,5 соответственно. Данный раствор приливали в исследуемые жидкие отходы в соотношении раствор: отход – 1:10. Данное соотношение позволяет добиться коагулирования отходов в соотношении отходы : коагулюм – 1 : 0,1. Масса осадка определялась по разнице

массы фильтра до и после фильтрования и последующей сушки. Весовая доля скоагулированного коагулюма составляет 19,7–24,6 % [11].

Образовавшийся после завершения процесса коагуляции коагулюм отфильтровывают через двухслойный вертикальный фильтр, в верхней части которого расположен песчаный фильтр на основе однородного мономинерального мелкозернистого кварцевого песка диаметром 1,2 мм, в нижней – биосорбент на основе пиролизованного измельченного тростника южного. Свойства полученного сорбента представлены в источниках [12, 13]. Фильтрация исследуемых жидких отходов проводилась отсасыванием на установке, состоящей из воронки Бюхнера, колбы Бунзена и водоструйного насоса под небольшим вакуумом для ускорения процесса фильтрации.

Таблица 2

Результаты количественного анализа осветленной воды (фильтрата)

№ п/п	Определяемые ингредиенты	Концентрация веществ в фильтрате, мг/л	Концентрация в стоках, г/м ³
1	Цианиды	0,04	0,1
2	Фенолы	0,053	0,4
3	Формальдегиды	0,07	0,5

Отфильтрованный коагулюм подвергают отжиму для дальнейшего отделения жидкой фазы (отфильтрованной воды) с целью уменьшения количества (объема) коагулюма, подаваемого на утилизацию.

Необходимо предусматривать повторное использование промывных вод фильтров, воды от обезвоживания и складирования осадков станций водоподготовки. Допускается сброс их в водотоки или водоемы при соблюдении требований «Правил охраны поверхностных вод от загрязнений сточными водами» или на канализационные очистные сооружения [1].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено наиболее оптимальное соотношение коагулянт : флокулянт – 0,7 : 2,5 соответственно, при очистке жидких отходов от остатков промывки технологического оборудования производства технических тканей с пропиткой из синтетических волокон, загрязненных пропиточным раствором.

Показано, что эффективно применение двухслойного секционного фильтра (песок/биосорбент) в доочистке жидких отходов. Полученные данные позволяют рекомендовать данный способ очистки жидких отходов от пропиточных растворов производства кордных тканей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. СНиП 2.04.02-84. Водоснабжение. Наружные сети и сооружения / Госстрой СССР. – М.: Стройиздат, 1986. – 136 с.
2. Гетманцев, С. В. Очистка промышленных сточных вод коагулянтами и флокулянтами / С. В. Гетманцев, И. А. Нечаев, Л. В. Гандурина. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2008. – 272 с.
3. Юдаков, А. А. Особенности применения флокулянтов и сорбентов для очистки технологической воды и производственных стоков / А. А. Юдаков, Д. В. Червонецкий, А. В. Перфильев, В. В. Слесаренко, А. Ю. Чириков, Ю. М. Бадулин // ГИАБ. – 2014. – № S4.
4. Патент 2324659 РФ, МПК С 02 F 1/56, С 02 F 103/22. Способ очистки технологических вод / Новаков И. А., Шулевич Ю. В., Ковалева О. Ю., Навроцкий А. В., Навроцкий В. А.; ВолгГТУ. – 2008.
5. Способ очистки природных и сточных вод от взвешенных частиц: патент РФ № 2174104 / Новаков И. А.,

Быкадоров Н. У., Радченко С. С., Жохова О. К., Пархоменко А. И. – 2001. Бюл. № 27.

6. Крючихин, Е. М. Методы очистки городских сточных вод от биогенных элементов / Е. М. Крючихин, А. Н. Николаев, Н. А. Жильникова, Н. Ю. Большаков // Сантехника и отопление. – 2006. – № 8. – С. 56–60

7. Полиакриламид / под ред. В. Ф. Куренкова. – Москва: Химия, 1992. – 192 с.

8. US Patent № 5362827. Solution process for preparation hydrophobically functionalized cationic polymers. / Bock J. – Published 08.11.1994.ov-dlya-ochistki-tehnologicheskoy-vody-i-proizvodstvennyh-stokov (дата обращения: 04.07.2019).

9. Куренков, В. Ф. Полиакриламидные флокулянты / В. Ф. Куренков // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 7. – С. 57–63.

10. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. Свойства, получение, применение / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л. Химия, 1987. – 208 с.

11. Патент №2174 104 РФ, Способ реагентной обработки отходов промывки технологического оборудования производства технических тканей с пропиткой из синтетических волокон / Зимовец П. А. – 2019.

12. Влияние пиролиза на сорбционные свойства целлюлозосодержащего сырья / В. Ф. Каблов, И. Н. Хлобжева, Н. А. Соколова, А. С. Антропова, М. А. Дейнекин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 11 (206) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 125–130.

13. Исследование свойств нефтяного сорбента на основе модифицированного целлюлозосодержащего сырья / И. Н. Хлобжева, В. Ф. Каблов, В. А. Уколов, И. В. Старков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 5 (228) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 89–94.

REFERENCES

1. Snip 2.04.02-84. Water Supply. Outdoor Networks And Structures / Gosstroy Of The Ussr. Moscow: Stroizdat, 1986. 136 Pp.
2. Getmantsev, S. V. Treatment Of Industrial Wastewater With Coagulants And Flocculants / S. V. Getmantsev, I. A. Nechaev, L. V. Gandurina. - Moscow: Publishing House Of The Association Of Construction Universities, 2008. – 272 P.
3. Yudakov A. A., Chervonetsky D. V., Perfilev A.V., Slesarenko V. V., Chirikov A. Yu., Badulin Yu. M. Features Of Application Of Flocculants And Sorbents For Treatment Of Process Water And Industrial Effluents // Giab. 2014. No. S4.
4. Patent 2324659 Of The Russian Federation, Ipc C 02 F 1/56, C 02 F 103/22. Cleaning Method Of Process Water / I. A. Novakov, J. V. Lulevich, O. Yu. Kovalev, V. A. Navrotsky, A. Navrotsky, V.; Vstu. - 2008.

5. Method For Cleaning Natural And Waste Water From Suspended Particles: Russian Patent No. 2174104 / Novakov I. A., Bykadorov N. U., Radchenko S. S., Zhokhova O. K., Parkhomenko A. I.-2001 Byul. No. 27

6. E. M. Kryuchikhin, A. N. Nikolaev, N. A. Zhilnikova, N. Yu. Bolshakov. Methods Of Urban Wastewater Treatment From Biogenic Elements/ Kryuchikhin E. M., Nikolaev A. N., Zhilnikova N. A., Bolshakov N. Yu. // Plumbing And Heating. - 2006. - No. 8. - P. 56-60

7. Polyacrylamide / Under The Editorship Of V. F. Kurenkov. - Moscow: Chemistry, 1992. - 192 P.

8. US Patent No. 5362827. Solution Process For Preparation Hydrophobically Functionalized Cationic Polymers / J. Bock – Published 08.11.1994. Ov-Dlya-Ochistki-Tehnologicheskoy-Vody-I-Proizvodstvennyh-Stokov (Accessed 04.07.2019).

9. Kurenkov V. F. Polyacrylamide Flocculants / Sorovsky Educational Journal. - 1997. - No. 7. - Pp. 57-63.

10. Zapolsky A. K., Baran A. A. Coagulants And Floccu-

lants In Water Treatment Processes. Properties, Production, Application. L. Chemistry. 1987. 208 P.

11. Patent No. 2174 104 RF Method Of Chemical Treatment Of Waste Washing Process Equipment In The Production Of Technical Fabrics Impregnated With Synthetic Fibers / Simowitz P. A. - 2019.

12. Pyrolysis Effect On The Sorption Properties Of Calculatorage Raw Materials / V. F. Kablov, I. N. Chabieva, N. And. Sokolov, A. S. Antropov, M. A. Deinekin // Izvestiya Volggtu. Ser. Chemistry And Technology Of Organoelement Monomers And Polymer Materials. - Volgograd, 2017. - № 11 (206). - C. 125-130.

13. Research Of Properties Of Petroleum Sorbent Based On Modified Cellulose-Containing Raw Materials / I. N. Khlobzheva, V. F. Kablov, V. A. Ukolov, I. V. Starkov // Izvestiya Volggtu. Ser. Chemistry And Technology Of Organoelement Monomers And Polymer Materials. - Volgograd, 2019. - № 5 (228) May. - C. 89-94.

V. F. Kablov¹, P. A. Zimovets², I. N. Khlobzheva¹

DEVELOPMENT OF A METHOD OF INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT FROM THE RESIDUES OF IMPREGNATING SOLUTION

¹Volzhsky polytechnic institute (branch)
Volgograd State Technical University
²Tora, OOO. G. Volzhskiy

Abstract. The paper Describes the process of cleaning liquid waste from the remnants of washing process equipment for the production of technical fabrics impregnated with synthetic fibers contaminated with impregnating solution using coagulants, flocculants, sorbents and filtrating materials. The problems of application of reagents for flocculation and coagulation and filtration of wastewater in modern conditions of anthropogenic pollution are considered. The main stages of liquid waste purification from pollutants are considered. The choice of modern reagents is made, their doses for decrease in turbidity of washing waters are defined.

Keywords: liquid waste, coagulation, aluminum hydroxychloride, flocculation, polyacrylamide, biosorbents, purification technology.

УДК 541.124; 620.169.1

DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-113-117

И. М. Баев¹, Т. В. Склярова², С. В. Борисов¹, И. М. Гресь¹, М. А. Ваниев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ И ОЦЕНКА СРОКА СЛУЖБЫ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА

¹Волгоградский государственный технический университет
²Группа компаний «Аксиос»

E-mail: 20141125@vstu.ru

Методом термогравиметрического анализа исследована термоокислительная деструкция резины на основе тройного сополимера тетрафторэтилена, винилиденфторида и гексафторпропилена. Установлено, что объект характеризуется достаточно высокой термостойкостью, о чем свидетельствует достаточно высокая температура потери 5 % исходной массы образца – 412 °С. Срок службы тестируемого материала в атмосфере воздуха в ненагруженном состоянии, согласно расчетам по уравнению Аррениуса, при температурах 185, 200 и 215 °С составил 2084, 450 и 107 суток, соответственно.

Ключевые слова: резина на основе фторкаучука, термоокислительная деструкция, срок службы.

Полимеры, содержащие в своей структуре атомы фтора характеризуются высокими значениями тепло- и атмосферостойкости, стойко-

сти к действию минеральных масел, топлива, гидравлических жидкостей, органических растворителей и различных химических сред [1].

Указанные преимущества предопределили создание резины на основе тройного сополимера тетрафторэтилена, винилиденфторида и гексафторпропилена, которая применяется для изготовления уплотнений, способных работать в условиях повышенных температур, давления, химических сред, а кроме того устойчивых к взрывной декомпрессии. Такие изделия получили распространение в особо ответственных узлах нефте- и газопроводов. При этом основная проблема заключается в прогнозе длительности периода времени, в течение которого материал способен сохранять свои свойства на определенном уровне [2]. В этой связи цель настоящей работы заключалась в оценке срока службы резины марки на основе тройного сополимера тетрафторэтилена, винилиденфторида и гексафторпропилена путем длительной экспозиции в условиях термоокислительного старения при температурах до 300 °С, включительно.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований были изготовлены образцы типа III согласно ГОСТ 270-75 резины на

основе тройного сополимера тетрафторэтилена, винилиденфторида и гексафторпропилена, далее по тексту объект исследования резина марки FKM 90 Black ED (Viton). Термогравиметрические испытания проводили в смеси газов кислород-аргон со скоростью нагрева 5 °С/мин в соответствии с ГОСТ Р 56721-2015 на приборе Netzsch STA 449 F3. Определение упругопрочностных свойств при растяжении было проведено согласно ГОСТ 270-75 с помощью разрывной машины Zwick Roell Z5.0. Оценка срока службы производилась согласно ГОСТ Р ИСО 11346-2017.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате физико-механических испытаний было установлено, что исследуемая резина до старения характеризуется условной прочностью при растяжении 12 МПа и относительным удлинением при разрыве 128 %. На рис. 1 представлены данные термогравиметрического (ТГ) и дифференциально термического (ДТА) анализов.

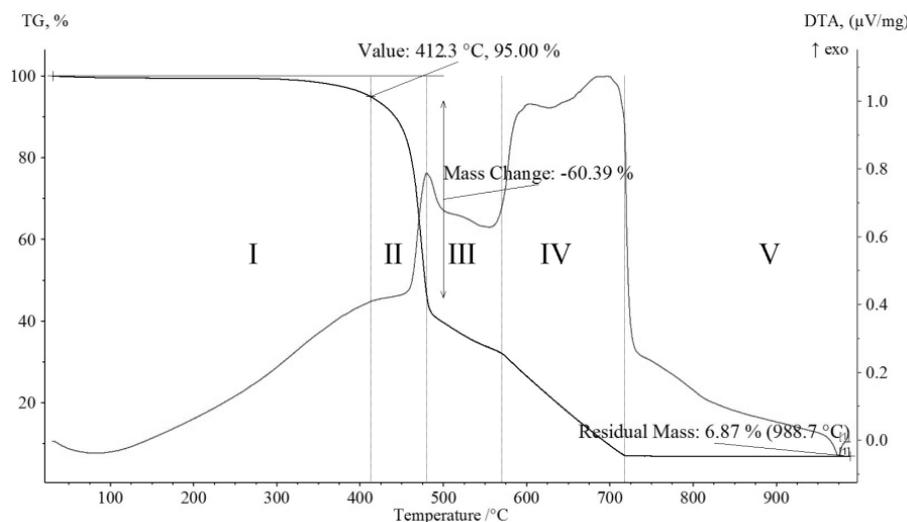


Рис. 1. Результаты термогравиметрического и дифференциально термического анализа резины марки FKM 90 Black ED

Анализируя зависимости рис. 1, можно заключить, что термоокисление исследуемой резины можно разделить на пять стадий. Первая из них, отождествляемая с испарением влаги воздуха и других низкомолекулярных продуктов до наступления активных деструктивных процессов и характеризуемая потерей 5 % массы образца, завершается при температуре примерно 412 °С, что свидетельствует в пользу достаточно высокой термической стабильности тестируемого объекта. Основной период тер-

моокисления материала (II), сопровождающийся потерей 60,4 % исходной массы образца, завершается при температуре около 480 °С, что отражается соответствующим пиком на дифференциальной кривой. При дальнейшем нагревании до 570 °С (участок III рис. 1) происходит незначительная потеря массы, поскольку процессы деструкции практически не протекают, что подтверждается отсутствием пиков на кривой ДТА. Вероятно, в данном периоде происходит испарение высококипящих продуктов де-

струкции, образовавшихся на стадии II. Равномерный нисходящий характер ТГ кривой в интервале температур от 570 до 720 °С (участок IV рис. 1) отражает окисление технического углерода, содержащегося в резине, а также его взаимодействие с продуктами пиролиза предыдущих стадий, о чем свидетельствует наличие двух пиков на кривой ДТА [3]. Прогрев до более высоких температур вплоть до 988 °С, как видно из кривых, практически не сопровождается какими-либо процессами и характеризуется величиной коксового остатка равной 6,9 % масс.

В продолжение исследований для оценки

срока службы согласно ГОСТ Р ИСО 11346-2017 была определена зависимость условной прочности при растяжении (R_m) резины от времени термостатирования при температурах 225, 250, 260, 265 и 300 °С в атмосфере воздуха в ненагруженном состоянии. Указанное свойство напрямую зависит от структурных характеристик резины (молекулярная масса межузловых фрагментов цепи, молекулярно-массовое распределение каучукового полимера), а его изменение отражает структурно-химические процессы, протекающие в резине при старении. Результаты испытаний представлены на рис. 2.

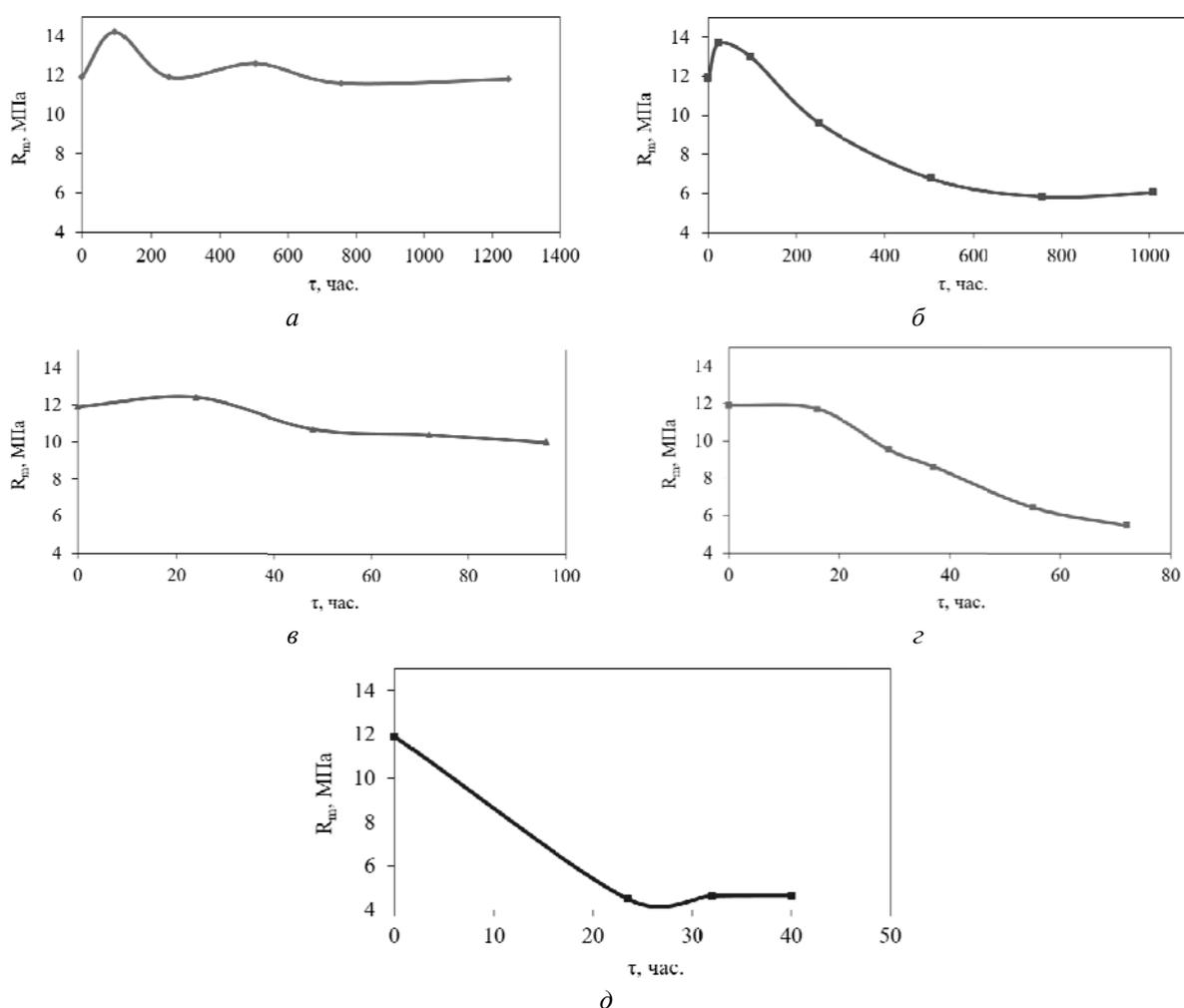


Рис. 2. Зависимость условной прочности при растяжении (R_m) резины от времени экспозиции (τ).

Температура термостатирования:

$a - 225$ °С, $б - 250$ °С, $в - 260$ °С, $г - 265$ °С, $д - 300$ °С

Из полученных данных следует, что на начальном этапе термостатирования наблюдается незначительное увеличение прочностных свойств (до 20 %), что, вероятнее всего, обусловлено увеличением частоты поперечных сшивок в структуре резины. Экспозиция при 225 °С не привела

к потере прочности даже по прошествии 1250 часов. Более ощутимые изменения контролируемого параметра наблюдались при более высоких температурах. В частности, снижение значений R_m на 10 % при 250 °С происходило через 195 часов термостатирования, при 260 °С через 48 ча-

сов, при 265 °С через 16 часов, а при 300 °С через 3,5 часа. Потеря 50 % прочности резины при температурах 265 и 300 °С зафиксировано по истечении 63 и 18 часов, соответственно.

При оценке срока службы резины FKM 90 Black ED была использована методика расчета

с использованием уравнения Аррениуса в соответствии с ГОСТ Р ИСО 11346-2017. Полученная зависимость логарифма времени, необходимого для сохранения 90 % исходной прочности, от обратной температуры представлена на рис. 3.

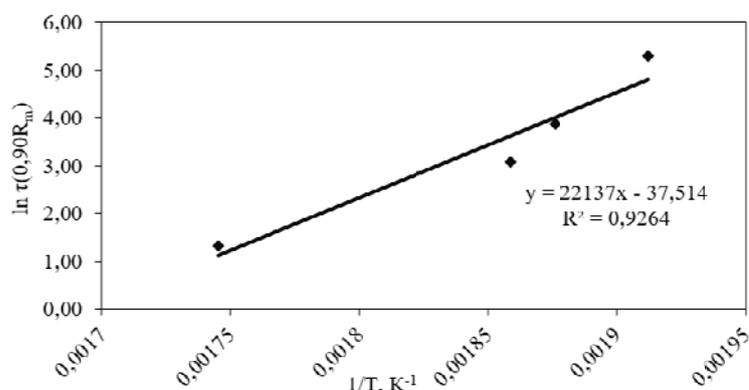


Рис. 3. Зависимости логарифма времени, необходимого для сохранения 90 % исходной прочности, от обратной температуры

Анализ полученных данных позволил установить, что прогнозируемый срок службы изделий в условиях воздействия температур 185, 200 и 215 °С в среде воздуха составляет 2084, 450 и 107 суток, соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что резина марки FKM 90 Black ED на основе фторкаучука Viton характеризуется достаточно высокой термостойкостью, о чем свидетельствует значение температуры начала процесса термоокислительной деструкции (412 °С). Срок службы тестируемого материала в атмосфере воздуха в ненагруженном состоянии, согласно расчетам, при температурах 185, 200 и 215 °С составляет 2084, 450 и 107 суток, соответственно. Учет воздействия окружающей реакционноспособной среды и внешнего давления, особенно условий взрывной декомпрессии, (например, в случае эксплуатации материала в качестве уплотнения трубопровода) позволит уточнить полученные данные и станет предметом дальнейших исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нудельман, З. Н. Фторкаучуки: основы, переработка, применение / З. Н. Нудельман. – М.: ООО «ПИФ РИАС», 2007. – 384 с.
2. Вакулов, Н. В. Сравнение методик определения гарантийного срока работоспособности резин в ненапря-

женном состоянии / Н. В. Вакулов, А. В. Мышляцев, В. И. Малютин // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: матер. 5-й международной научно-технической конференции. – Омск, 2015. – С. 101.

3. Нагорная, М. Н. Окислительная модификация технического углерода и его влияние на свойства резины на основе бутилкаучука : дис. ... канд. техн. наук : 15.16.09 / М. Н. Нагорная. – Омск, 2009. – 113 с.

4. Агаянц, И. М. Пять столетий каучука и резины : [научн. изд.] / И. М. Агаянц. – Москва : Модерн-А, 2002. – 432 с.

5. Галил-Оглы, Ф. А. Фторкаучуки и резины на их основе : производственное издание / Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман. – Москва : Химия, 1966. – 236 с.

6. Алифанов, Е. В. Эластомеры повышенной теплоустойчивости : обзор / Е. В. Алифанов [и др.] // Труды ВИАМ. – 2017. – № 2. – С. 41–47.

7. Коровина, Ю. В. Сопоставление эксплуатационных свойств резин на основе каучуков специального назначения / Ю. В. Коровина, Е. И. Щербина, Р. М. Долинская // Труды ВИАМ. – 2008. – № 2. – С. 107–109.

REFERENCES

1. Nudel'man, Z. N. Ftorkauchuki: osnovy, pererabotka, primeneniye / Z. N. Nudel'man. - M.: ООО «PIF RIAS», 2007. - 384 s.
2. Vakulov, N. V. Sravneniye metodik opredeleniya garantijnogo sroka rabotosposobnosti rezin v nenaprjazhennom sostojanii / N. V. Vakulov, A. V. Myshljavcev, V. I. Maljutin // mater. 5-j mezhdunarodnoj nauchno-tehnicheskoy konferencii "Tehnika i tehnologija neftehicheskogo i neftegazovogo proizvodstva". Omsk. 2015. – S. 101.
3. Nagornaja, M. N. Okislitel'naja modifikacija tehničeskogo ugleroda i ego vlijanie na svojstva reziny na osnove butilkauchuka: dis. ... kand. tehn. nauk : 15.16.09 / M. N. Nagornaja. – Omsk, 2009. – 113 s.

4. Agajanc, I. M. Pjat' stoletij kauchuka i reziny: [nauchn. izd.] / I. M. Agajanc. – Moskva : Modern-A, 2002. – 432 s.
5. Galil-Ogly, F. A. Ftorkauchuki i reziny na ih osnove : proizvodstvennoe izdanie / F. A. Galil-Ogly, A. S. Novikov, Z. N. Nudel'man. – Moksva : Himija, 1966. – 236 s.
6. Alifanov, E. V. Jelastomery povyshennoj teplostojkosti : obzor / E. V. Alifanov [i dr.] // Trudy VIAM. – 2017. – №2. – S. 41 – 47.
7. Korovina, Ju. V. Sopotavlenie jekspluacionnyh svojstv rezin na osnove kauchukov special'nogo naznachenija / Ju. V. Korovina, E. I Shherbina, R. M. Dolinskaja // Trudy VIAM. – 2008. – №2. – S. 107 – 109.

I. M. Baev¹, T. V. Scljarova², S. V. Borisov¹, I. M. Gres¹, M. A. Vaniev¹

**THE INVESTIGATION ON THERMAL OXIDATIVE DESTRUCTION
AND ASSESSMENT OF RUBBER SERVICE PERIOD BASED
ON TRIPLE COPOLYMER OF TETRAFLUOROETHYLENE,
VINYLIDENE FLUORIDE AND HEXAFLUOROPROPYLENE**

¹ Volgograd Technical State University

² «Axios» Group of Companies

Abstract: By thermogravimetric analysis it was studied the thermal oxidative degradation of rubber based on a triple copolymer of tetrafluoroethylene, vinylidene fluoride, and hexafluoropropylene.

It was found that the object is characterized by a sufficiently high heat resistance, which is proven by the rather high temperature of loss of 5% of the initial mass of the sample (412 ° C).

The service life of the tested unloaded material in air atmosphere, according to the Arrhenius equation, is 2084, 450 and 107 days at the temperature of 185, 200 and 215 ° C respectively.

Keywords: rubber based on fluororubber, thermo-oxidative degradation, service life.

CONTENTS

Part I. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shirkhanyan P. M., Gendler T. A., Shemet V. V.</i> The investigation of furan derivatives hydrogenation process in presence of copper and cobalt catalysts, supported on MgO.....	7
<i>Popov Yu. V., Nemtseva N. V., Shcherbakova K. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N.</i> Study of the processes of hydrogenation of monoterpenes in the steam-gas phase in the presence of nickel nanoparticles supplied on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11
<i>Chapurkin V. V., Chapurkin S. V.</i> About the synthesis of 1-hydroperoxides of fluoro-substituted arenes.....	15
<i>Zauer E. A., Ershov A. B.</i> Cubane heat of formation: calculation methods.....	18
<i>Rasskazova E. V., Aleksanyan A. A., Burmistrov V. V., Butov G. M.</i> Study of the reaction of camphor with 1,6-hexamethylenediamine.....	25

Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

<i>Orlova S. A., Tuzhikov O. O., Khokhlova T. V., Tuzhikov O. I.</i> Development of composite sorbents based on polyaniline.....	31
<i>Orlova S. A., Tuzhikov O. O., Khokhlova T. V., Tuzhikov O. I.</i> Study of the possibility of extraction of chromium ions by composite sorbents.....	34
<i>Babkin V. A., Andreev D. S., Ignatov A. V., Liberovskaya A. N., Belousova V. S., Titova E. S., Denisyuk A. R., Rakhimov A. I., Fomichev V. T., Arcis M. I., Kiseleva M. N., Zaikov G. E.</i> Study of the mechanism of cation polymerization p-methylstyrol in the presence of an integrated catalyst aluminum chloride – hydrochloric acid in toluene by <i>ab initio</i> method.....	38
<i>Puchkov A. F., Spiridonova M. P., Apevalina E. P., Martynova E. A., Vdovina A. O.</i> Some technological features of producing sulfur pastes in a lactam-containing melt.....	49
<i>Shipcova O. N., Andriasyan Yu. O., Menyak D. A., Sukhareva K. V., Mikhailov I. A., Popov A. A.</i> Mechanochemical modification of siloxane rubber (SKTV) in the presence of a chlorine and fluor-containing reagent.....	54
<i>Gusev S. V., Andriasyan Yu. O., Voropaev D. S., Sukhareva K. V., Mikhailov I. A., Popov A. A.</i> Mechanochemical modification of nitrile-butadiene rubber in the presence of a chlorine-containing reagent.....	59
<i>Puchkov A. F., Spiridonova M. P., Kutsov D. A., Kutsov A. N., Gritsun I. M.</i> The conditions for synergism bifurgin with hydroxyl – bearing substances in vulcanisation of SKF-26.....	64
<i>Puchkov A. F., Spiridonova M. P., Kutsov D. A., Kutsov A. N., Kovalev V. A., Prokopenko N. D.</i> Compositions of natural magnesium- and aluminosilicates with acts containing melts as technological additives to rubbers based on SKF-26 rubber.....	70
<i>Puchkov A. F., Spiridonova M. P., Rayko E. S., Kovalev V. A., Kutsov D. A.</i> Bentonite composition as a prolonging antioxidant.....	75
<i>Bryuzgina E. B., Belina K. A., Makevnina O. A., Kiselyova S. V., Polikarpova A. G., Yartseva V. M., Tuzhikov O. I.</i> Influence of the modification type of chitosan with carbonyl-containing compounds on the properties of formed film materials.....	80

<i>Bryuzgina E. B., Kolyaganova O. V., Bryuzgin E. V., Derbisher E. V., Derbisher V. E., Navrotskiy A. V.</i>	
Influence of a acrylamide copolymer on the properties of construction cement mortar.....	87
<i>Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Sherbatih Yu. S.</i>	
Research of properties of biodegradable polymer compositions based on polyethylene.....	93
<i>Keibal N. A., Kablov V. F., Shipovskaya D. S., Buneeva L. K.</i>	
Increasing of thermal fire resistance of cotton threads.....	99
<i>Kozlovtssev V. A., Aleinikova T. P., Golovanchikov A. B., Kozlovtssev E. V., Povetkin M. S., Barbaruk R. I.</i>	
Principal approaches to creation of polymer compositions – analogues of xanthan gum for the intensification of oil and gas production.....	102
<i>Kablov V. F., Zimovets P. A., Khlobzheva I. N.</i>	
Development of a method of industrial wastewater treatment from the residues of impregnating solution.....	109
<i>Baev I. M., Skljjarova T. V., Borisov S. V., Gres' I. M., Vaniev M. A.</i>	
Research of thermooxidizing destruction and assessment of service life of rubber on the basis of the tetraftoretilena, vinilidenftorida i geksaftorpropilena threefold copolymer.....	113

Ответственный за выпуск редактор РИО
В. В. Свитачева

Компьютерная верстка:
Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2020 г. Поз. № 10ж. Дата выхода в свет 00.05.2020 г. Формат 60 × 84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 13,95. Уч.-изд. л. 13,57.
Тираж 100 экз. Свободная цена. Заказ №
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.
Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.