

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

Серия  
«ХИМИЯ  
И ТЕХНОЛОГИЯ  
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ  
МОНОМЕРОВ  
И ПОЛИМЕРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ»

# ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

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

**РЕДАКЦИОННЫЙ  
СОВЕТ:**

Председатель  
**Новаков И. А.**, академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., проф.  
Брель А. К., д.х.н., проф.  
(ВолгГМУ, г. Волгоград)  
Ваниев М. А., д.т.н., доц.  
Бутов Г. М., д.х.н., проф.  
Дербенщер В. В., д.х.н., проф.  
Желтоброхов В. Ф., д.т.н., проф.  
Злотин С. Г., д.х.н., проф.  
(ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН,  
г. Москва).  
Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.  
Каблов В. Ф., д.т.н., проф.  
Навроцкий А. В., д.х.н., проф.  
(зам. председателя);  
Навроцкий В. А., д.х.н., проф.  
Навроцкий М. Б., д.х.н., доц.  
Орлинсон Б. С., д.х.н., проф.  
Попов Ю. В., д.х.н., проф.  
Рахимов А. И., д.х.н., проф.  
Русинов В. Л., чл.-корр. РАН  
(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)  
Тужиков О. И., д.х.н., проф.  
Чапуркин В. В., д.х.н., проф.  
Шишкин В. Е., д.х.н., проф.  
Шишкин Е. В., д.х.н., доц.  
Зауэр Е. А., к.т.н., доц.  
(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала  
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется  
по подписке.  
Индекс журнала по каталогу  
Агентства «Роспечать»  
для Российской Федерации –  
80811(ОК+ЭК). По вопросам  
подписки обращаться  
в издательство.  
**Тел. издательства ВолгГТУ:**  
(8442) 24-84-06  
Факс (8442) 24-84-06  
otr@vstu.ru

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

**№ 11 (206)**  
**Ноябрь**  
**2017**

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

**Адрес редакции:**  
Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.  
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00  
**E-mail:** president@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

Head Editor of the scientific journal "Izvestiya VSTU":

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

### **Editorial board:**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL  
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Head Editor

*Novakov I. A.*, Academician of RAS  
*Bakhtina G.D.*, Dr. of Chemistry, Prof.  
*Brel A.K.*, Dr. of Chemistry, Prof.  
(VSMU, Volgograd)

*Vaniev M. A.*, Dr. of Engineering,  
Ass.Prof.

*Butov G. M.*, Dr. of Chemistry, Prof.  
*Derbisher V.V.*, Dr. of Chemistry,  
Prof.

*Zheltobryukhov V.F.*, Dr. of Engineering,  
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.

*Navrotskit A.V.*, Dr. of Chemistry,  
Prof. (Vice-chairman)

*Navrotskiy V.A.*, Dr. of Chemistry,  
Prof.

*Navrotskiy M.B.*, Dr. of Chemistry,  
Ass.Prof.

*Orlinson B.S.*, Dr. of Chemistry, Prof.

*Popov Yu.V.*, Dr. of Chemistry, Prof.

*Rakhimov A.I.*, Dr. of Chemistry, Prof.

*Rusinov V.L.*, Corr. Member of RAS,  
(CTI UFU Yekaterinburg, Russia)

*Tuzhikov O. I.*, Dr. of Chemistry, Prof.  
*Chapurkin V.V.*, Dr. of Chemistry,  
Prof.

*Shishkin V.E.*, Dr. of Chemistry, Prof.

*Shishkin E. V.*, Dr. of Chemistry,  
Ass.Prof.

*Zauer E.A.*, Dr. of Engineering, Ass.Prof.  
(executive secretary)

International index of the journal  
ISSN 1990-5297.

The journal is distributed by subscription.

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

Concerning subscription turn to the  
editorial office.

**Tel. Of VSTU editorial office:**

(+7 8442) 24-84-06

Fax: (+7 8442) 24-84-06

otr@vstu.ru

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

**№ 11 (206)**  
**November**  
**2017**

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

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

The journal is registered at the Federal Service on Control in the Sphere of Communication,  
IT and Mass Communications (Roscomnadzor)  
Registration certificate ПИ № ФС77-61113 of March 19, 2015

Is printed according to the decision of editorial-review board of  
Volgograd State Technical University

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

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

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Александрина А. Ю. 130  
Андреев Д. С. 56  
Анищенко О. В. 41  
Антропова А. С. 125  
Бабкин В. А. 56  
Белухина О. О. 117  
Белухина П. О. 117  
Беляева Ю. Л. 67, 107, 109  
Бирюкова Е. Г. 50  
Богданов А. И. 84  
Бочкарев Е. С. 96  
Брюзгин Е. В. 91, 117  
Буравов Б. А. 96  
Быков Д. С. 73  
Ваниев М. А. 7, 18, 91  
Востриков Д. С. 113  
Гермашев И. В. 79  
Грачева Н. В. 107, 109  
Греков Л. И. 67  
Гресь И. М. 113  
Гусев Д. О. 113  
Давыдова Т. М. 44, 61  
Дахно А. В. 18  
Дейнекин М. А. 125  
Демидов Д. В. 18, 91, 113  
Дербишер В. Е. 79  
Дербишер Е. В. 79  
Духанина Е. Г. 73  
Желтобрюхов В. Ф. 67, 107, 109  
Заиков Г. Е. 56  
Игнатов А. В. 56  
Каблов В. Ф. 102, 109, 125, 130  
Калашникова Н. Ю. 67  
Климов В. В. 117  
Коваленко В. В. 113  
Кошелева И. А. 41  
Куликова И. А. 64  
Куракин А. Ю. 130  
Кутыга О. Н. 54  
Латышова С. Е. 27, 47  
Ле М. Д. 117  
Лопатина С. С. 91  
Мальцева Н. С. 18  
Медведев Вик. П. 7  
Медведев Г. В. 7  
Медников С. В. 96  
Мирошниченко А. В. 54  
Мохов В. М. 44, 47, 61  
Навроцкий А. В. 73, 117  
Небыков Д. Н. 61  
Нилидин Д. А. 91  
Новаков И. А. 7, 18, 73, 117  
Новопольцева О. М. 109  
Панов А. О. 27, 47  
Перфильев А. А. 102  
Перфильев А. В. 102  
Плетнева М. Ю. 27, 47  
Попов Ю. В. 27, 41, 44, 47, 61  
Прочухан К. Ю. 56  
Рахимов А. И. 54, 56  
Рахимова Н. А. 56  
Савин Г. А. 50  
Селезнева Н. А. 67  
Сиволобова Н. О. 107  
Соколов Н. А. 41  
Соколова Н. А. 125  
Соловьева Ю. В. 7  
Стоянов О. В. 56  
Сычев Н. В. 91, 96  
Титова Е. С. 56  
Тужиков О. И. 84, 88  
Тужиков О. О. 54, 96  
Устинова С. В. 113  
Уфимцев С. В. 41  
Ушаков М. И. 18  
Фомичев В. Т. 64  
Хлобжева И. Н. 125  
Чернышова Е. Б. 84, 88  
Чичерина Г. В. 64  
Шабанова В. П. 102  
Шевченко М. А. 41  
Шишкин В. Е. 41  
Шулевич Ю. В. 73  
Щербакова К. В. 44  
Ярцева В. М. 84, 88

## СОДЕРЖАНИЕ

---

### Часть I. ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

<i>Новаков И. А., Ваниев М. А., Медведев Г. В., Соловьева Ю. В., Медведев Вик. П.</i>	
Современные эластичные спортивные покрытия, отвечающие требованиям IAAF по амортизационным свойствам.....	7
<i>Мальцева Н. С., Ваниев М. А., Демидов Д. В., Ушаков М. И., Дахно А. В., Новаков И. А.</i>	
Современное состояние исследований в области создания резин, модифицированных диметакрилатом цинка.....	18
<i>Попов Ю. В., Латышова С. Е., Панов А. О., Плетнева М. Ю.</i>	
Применение гетерогенных металлических катализаторов в процессах гидрирования нитрилов.....	27

### Часть II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

<i>Шишкин В. Е., Попов Ю. В., Уфимцев С. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А., Кошелева И. А., Соколов Н. А.</i>	
Синтез новых структур фосфорилированных диимида.....	41
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В., Давыдова Т. М.</i>	
Исследование реакции гидрирования иминов в проточном реакторе вытеснения в присутствии наночастиц никеля.....	44
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Латышова С. Е., Панов А. О., Плетнева М. Ю.</i>	
Селективное получение диалкиламинов гидрированием нитрилов на никель-цеолитном катализаторе.....	47
<i>Бирюкова Е. Г., Савин Г. А.</i>	
2-Гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиол в синтезе новых аналогов фосфолипидов.....	50
<i>Рахимов А. И., Мирошниченко А. В., Тужиков О. О., Кутыга О. Н.</i>	
Синтез и свойства 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана.....	54
<i>Бабкин В. А., Андреев Д. С., Игнатов, Прочухан К. Ю., Титова Е. С., Рахимов А. И., Рахимова Н. А., Стоянов О. В., Заиков Г. Е.</i>	
Потенциальная поверхность энергий взаимодействия мономера катионной полимеризации пентена-1 с серной кислотой.....	56
<i>Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Давыдова Т. М.</i>	
Синтез третичных аминов путем гидрирования енаминов при катализе частицами никеля, иммобилизованными на подложке.....	61
<i>Фомичев В. Т., Куликова И. А., Чичерина Г. В.</i>	
Использование импульсного тока в процессах электролиза хлоридных солевых растворов.....	64
<i>Греков Л. И., Селезнева Н. А., Калашникова Н. Ю., Желтобрюхов В. Ф., Беляева Ю. Л.</i>	
Фосфоразотсодержащие антиприрены для древесины.....	67

### Часть III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<i>Духанина Е. Г., Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i>	
Влияние 2-акриламидо-2-метилпропан сульфокислоты на формирование и структуру мицелл катионных ПАВ.....	73
<i>Дербишер Е. В., Германцев И. В., Дербишер В. Е.</i>	
Выбор ингредиентов полимерных композиций на основе сопоставления их свойств.....	79

<i>Чернышова Е. Б., Ярцева В. М., Богданов А. И., Тужиков О. И.</i>	
Изучение пленочных материалов на основе модифицированного акролеином хитозана методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии.....	84
<i>Чернышова Е. Б., Ярцева В. М., Тужиков О. И.</i>	
Термическое разложение пленочных материалов на основе хитозана, модифицированных низкомолекулярными альдегидами и диальдегидами на основе полисахаридов.....	88
<i>Лопатина С. С., Ваниев М. А., Сычев Н. В., Демидов Д. В., Нилидин Д. А., Брюзгин Е. В.</i>	
Разработка водонефтенабухающих резин, предназначенных для заколонных пакеров.....	91
<i>Тужиков О. О., Бочкарев Е. С., Буравов Б. А., Сычев Н. В., Медников С. В.</i>	
Метод «TOM» при оценке влияния структуры вулканизата на его озоностойкость.....	96
<i>Каблов В. Ф., Перфильев А. В., Шабанова В. П., Перфильев А. А.</i>	
Влияние рецептурных и технологических факторов на свойства резиновых изделий, изготовленных по пресс-порошковой технологии.....	102
<i>Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Беляева Ю. Л., Сиволобова Н. О.</i>	
Сорбция анионных азокрасителей на полимерном материале растительного происхождения.....	107
<i>Грачева Н. В., Желтобрюхов В. Ф., Новопольцева О. М., Каблов В. Ф., Беляева Ю. Л.</i>	
Физико-химические свойства меланинов и перспективы их использования в качестве противостарителей в эластомерных композициях.....	109
<i>Гресь И. М., Демидов Д. В., Востриков Д. С., Гусев Д. О., Коваленко В. В., Устинова С. В.</i>	
Исследование низкотемпературных свойств и стойкости к действию авиационного керосина эластомеров на основе пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков.....	113
<i>Ле М. Д., Белухина П. О., Белухина О. О., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i>	
Модификация хлопчатобумажной ткани сополимерами (фтор)алкилметакрилатов для получения супергидрофобных покрытий.....	117
<i>Каблов В. Ф., Хлобжева И. Н., Соколова Н. А., Антропова А. С., Дейнекин М. А.</i>	
Влияние пиролиза на сорбционные свойства целлюлозосодержащего сырья.....	125
<i>Каблов В. Ф., Куракин А. Ю., Александрина А. Ю.</i>	
Исследование влияния типа наполнителя и продолжительности смешения протекторных резиновых смесей легковых шин на показатели шприцемости.....	130
<i>К сведению авторов.....</i>	138

## ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

УДК 691.175

*И. А. Новаков<sup>1</sup>, М. А. Ваниев<sup>1</sup>, Г. В. Медведев<sup>1</sup>, Ю. В. Соловьева<sup>1</sup>, Вик. П. Медведев<sup>2</sup>*

### СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛАСТИЧНЫЕ СПОРТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ОТВЕЧАЮЩИЕ ТРЕБОВАНИЯМ IAAF ПО АМОРТИЗАЦИОННЫМ СВОЙСТВАМ\*

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup> ООО «Компания «Эластомер»

E-mail: vaniev@vstu.ru

В обзоре представлена классификация современных синтетических спортивных покрытий. Рассмотрены требования и основные критерии оценки амортизационных свойств эластичных покрытий Международной федерацией легкой атлетики. Проанализированы публикации, касающиеся исследования методом динамического механического анализа структуры эластичных полиуретанов во взаимосвязи с амортизационными свойствами. На примере сополимера бутадиена и изопрена (ПДИ-1К) продемонстрировано влияние соотношения изоцианатных и гидроксильных групп на температуру стеклования и динамические характеристики образцов спортивных покрытий. По показателям «гашение силы» и «вертикальная деформация» требованиям международной федерации легкой атлетики соответствуют материалы, в которых доля олигомерного связующего этого типа составляет не менее 37 %.

**Ключевые слова:** полиуретаны, спортивные покрытия, гашение силы, вертикальная деформация, динамический механический анализ, тангенс угла механических потерь, температура стеклования.

#### Введение

В соответствии с международными стандартами плоскостные спортивные сооружения, в частности, легкоатлетические беговые дорожки и секторы, игровые площадки должны быть оснащены синтетическими покрытиями (СП), что имеет ключевое значение для развития спорта высших достижений. Требования Международной федерации легкой атлетики (IAAF) и других видов спорта жестко регламентируют характеристики полимерного покрытия на соответствие европейским стандартам [1]. К основным регламентируемым показателям относятся: упругость в сочетании с эластичностью (вертикальная деформация), амортизация удара (гашение силы), трибологические свойства и другие характеристики [2–5].

До настоящего времени при создании рецептур покрытий основное внимание уделялось требованиям доступности и экологичности исходных компонентов. Состав существующих эластомерных материалов для покрытий зачастую разрабатывался без учета специфики последующей эксплуатации, особенностей и ди-

намики функционирования опорно-двигательного аппарата спортсмена при контакте с эластичным покрытием, что могло приводить к травмам [7, 9].

Имеющиеся сведения о методах формирования отечественных синтетических спортивных покрытий недостаточны для решения конкретных задач по созданию высокоэффективных и травмобезопасных покрытий, отвечающих заданным упруго-релаксационным свойствам. Учитывая, что структура материалов существенным образом различается в зависимости от химической природы компонентов, ниже рассмотрены основные аспекты, касающиеся видов современных спортивных покрытий.

#### 1. Классификация спортивных покрытий

Известны три основных типа покрытий, которые применяли для проведения официальных мероприятий по легкой атлетике [6]. До начала 1960 годов абсолютное большинство соревнований высокого уровня проводилось на стадионах, оснащенных несвязанными минеральными покрытиями (теннисит, гаревые и грунтовые бего-

© Новаков И. А., Ваниев М. А., Медведев Г. В., Соловьева Ю. В., Медведев Вик. П., 2017.

\* Исследования проведены при финансовой поддержке гранта РФФИ № НК 15-03-00437.

ые дорожки). В то же время во многих частях мира национальные соревнования проводились на естественных травяных беговых дорожках.

Синтетические системы были разработаны не только для минимизации технического обслуживания, но и для предоставления комплекса необходимых динамических характеристик покрытий по сравнению с ранее эксплуатируемыми материалами, упомянутыми выше. На сегодняшний день синтетические покрытия доминируют при проведении всех крупных соревнований по легкой атлетике, поэтому информация о несвязанных минеральных и естественных травяных покрытиях в данном обзоре не приводится.

Современные СП для легкоатлетических беговых дорожек представляют собой высокоэффективные системы, разработанные для обеспечения их долговечности и оптимальной комбинации динамических свойств для спортсменов. Очевидно, что требования к покрытию у спортсменов, занимающихся различными дисциплинами легкой атлетики, будут разными. Так, например, виды нагрузок у спортсменов-спринтеров отличаются от таковых у бегунов на длинные дистанции или прыгунов. Существуют технологии, позволяющие изменить динамические характеристики СП с целью их адаптации к тем или иным спортивным дисциплинам. Следует отметить, что при проведении крупных легкоат-

летических соревнований, включающих множество дисциплин, такая «настройка» свойств дорожки в пользу какой-либо группы спортсменов является неприемлемой [7]. По этой причине синтетические покрытия должны обеспечивать баланс динамических свойств, который представляет собой компромисс между потребностями различных спортсменов, использующих легкоатлетическое ядро сооружения.

Технические требования к синтетическим покрытиям, предусмотренные Международной и Всероссийской федерациями легкой атлетики, основаны на потребностях всех спортсменов и создают условия для демонстрации высоких спортивных результатов и при обеспечении травмобезопасности. На стадионах, предназначенных для проведения крупных международных соревнований, покрытие тренировочных беговых дорожек должно иметь такие же динамические характеристики, как и покрытие соревновательной арены. Вместе с тем СП с достаточно широким диапазоном упруго-релаксационных свойств с успехом можно использовать и в тренировочном процессе.

Действующий стандарт IAAF выделяет, главным образом, две разновидности синтетических покрытий – водопроницаемые и водонепроницаемые, а также ряд различных видов синтетических покрытий (табл. 1), предназначенных для легкой атлетики [1, 7, 8].

Таблица 1

## Основные типы покрытий и сферы их применения

	Водопроницаемые покрытия			Водонепроницаемые покрытия			
	1	2	3	4	5	6	7
Схема конструкции покрытия							
Обозначение	Спрей системы	Пористые покрытия, два слоя	Пористые покрытия, один слой	Сэндвич системы	Монолитные покрытия типа FullPUR	Монолитные покрытия – полуфабрикаты	Рулонные покрытия – полуфабрикаты
Текстура	Зернистая	Плоская	Плоская	Утопленные гранулы			Тисненая
Поверхностный слой	Напыляемый, полиуретановое однокомпонентное связующее с гранулами из EPDM-эластомера	Пористый, эластомерные гранулы с ПУ связующим наливное или в виде готовых рулонов	Пористый, эластомерные гранулы с ПУ связующим наливное или в виде готовых рулонов	Монолитный, полиуретановая композиция с гранулами EPDM-эластомера			Каландрованные вулканизованные резиновые листы на основе высокомолекулярных каучуков
Базисный слой	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	–	Резиновые гранулы с полиуретановым связующим	Наливные полиуретановые системы, содержащие резиновый гранулят	–	

Окончание табл. 1

	Водопроницаемые покрытия			Водонепроницаемые покрытия			
	1	2	3	4	5	6	7
Сфера применения	Легкоатлетические беговые дорожки	Маленькие игровые площадки, беговые дорожки для занятий физкультурой, для комбинированных сооружений		Легкоатлетические беговые дорожки высокого уровня (повышенные требования к долговечности)			Легкоатлетические беговые дорожки высокого уровня

Большинство этих систем предлагается значительным числом различных изготовителей и укладчиков. Отсюда следует, что количество и качество производимых покрытий не всегда стабильно. Для успешной укладки покрытия и его долговечности важным фактором является качественное основание.

Синтетические покрытия разделяются также на две большие группы: изготовленные в производственных условиях и формируемые непосредственно на объекте [9]. Материалы первого типа поставляются на место проведения работ в виде рулонов, которые затем крепятся к основанию kleевым способом. Вторая группа покрытий изготавливается на месте с помощью строительного смесительного оборудования, укладывается в жидком виде и отверждается, создавая монолитное покрытие, которое адгезионно связано с основанием.

Каждый из этих типов обладает преимуществами и характерными недостатками, которые рассмотрены ниже.

### 1.1. Синтетические спортивные покрытия рулонного типа

Данный тип синтетических покрытий изготавливается в заводских условиях из резиновых смесей на основе высокомолекулярных каучуков (рис. 1). Покрытия почти не имеют пор и обладают рельефной или текстурированной поверхностью, что способствует увеличению силы трения. Одним из преимуществ, по мнению ряда производителей подобных покрытий [10, 11], является отсутствие изнашиваемого верхнего слоя, содержащего гранулят на основе этиленпропиленового каучука. Благодаря тому, что производство материала осуществляется в контролируемых заводских условиях, которые не зависят от воздействия окружающей среды, покрытия имеют равномерную толщину и однородные свойства на всей площади спортивного сооружения [12, 13].

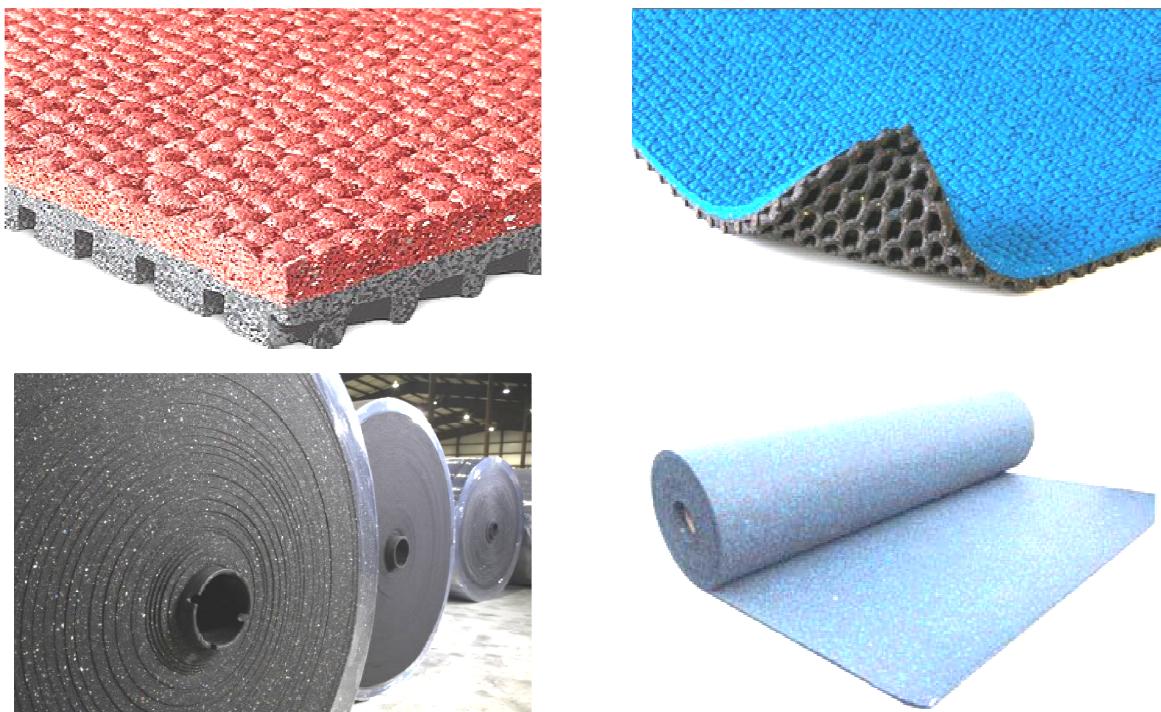


Рис. 1. Рулонные спортивные покрытия

В то же время монтаж рулонных покрытий предусматривает использование чувствительных к погодным условиям kleев. Кроме того, изготовленные рулонные СП могут характеризоваться наличием остаточных напряжений

в материале. В этом случае после монтажа рулона путем приклеивания возможно появление швов склейки, отслаивание покрытия от основания и загибание кромок рулонов, как это показано, в частности, на фотографиях рис. 2.

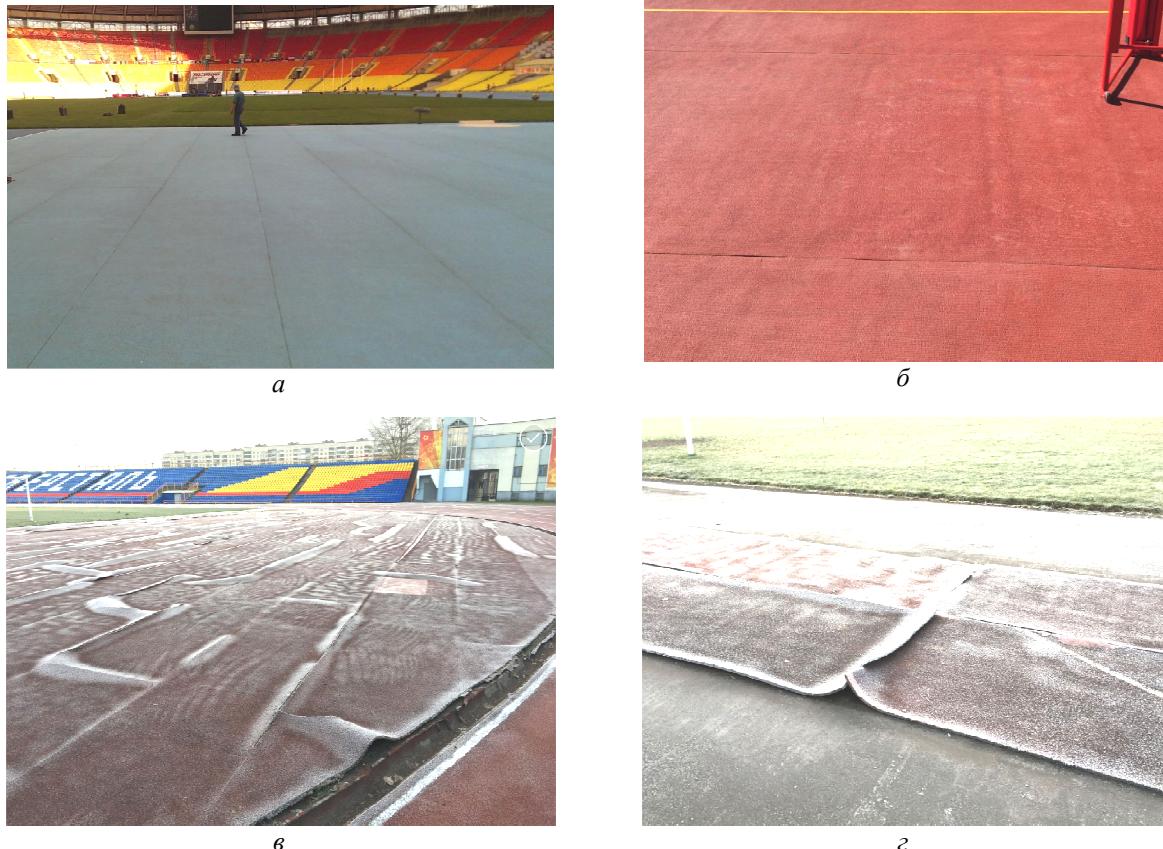


Рис. 2. Фотографии характерных дефектов рулонных покрытий:  
 а – наличие видимых стыков между рулонами; б – повторение покрытием неровностей основания и расхождение стыка;  
 в – отслаивание покрытия от основания; г – загибание кромок рулонов

Таким образом, представленные фотографии иллюстрируют общие недостатки рулонных покрытий. Несмотря на то что предварительно изготовленные рулоны имеют одинаковую толщину, это не позволяет нивелировать дефекты основания без использования дополнительных материалов. Это не характерно для синтетических покрытий, формируемых непосредственно на спортивных объектах с использованием наливных композиций и систем, базирующихся на влагоотверждаемых форполимерах, наполненных резиновой крошкой.

### 1.2. Синтетические покрытия, изготавливаемые непосредственно на спортивном объекте

Покрытия, изготовленные непосредственно на объекте, можно разделить на несколько основных типов: системы из полиуретанового

связующего с резиновым гранулятом, композитные системы и монолитные полиуретановые покрытия [14].

Первый тип включает в себя основной слой из влагоотверждаемого форполимера на основе олигоэфира и диизоцианата, наполненного большим количеством резинового гранулята. Данная разновидность покрытий является наиболее бюджетной и относится к типу 3 по классификации IAAF (см. табл. 1). Такие покрытия представляют собой пористые влагопроницаемые системы, формируемые в один слой. Однако они не предназначены для проведения соревнований по легкой атлетике, а используются лишь как тренировочные.

В варианте конструкции такого покрытия, оснащенного верхним слоем толщиной 0,5–2 мм, сформированного путем дополнительно-

го нанесения напыляемой полиуретановой композиции с мелкой фракцией резиновой крошки, обеспечиваются минимально необходимые тре-

бования для допуска СП к проведению соревнований (см. тип покрытия 1 в табл. 1, а также фотографию на рис. 3, а).

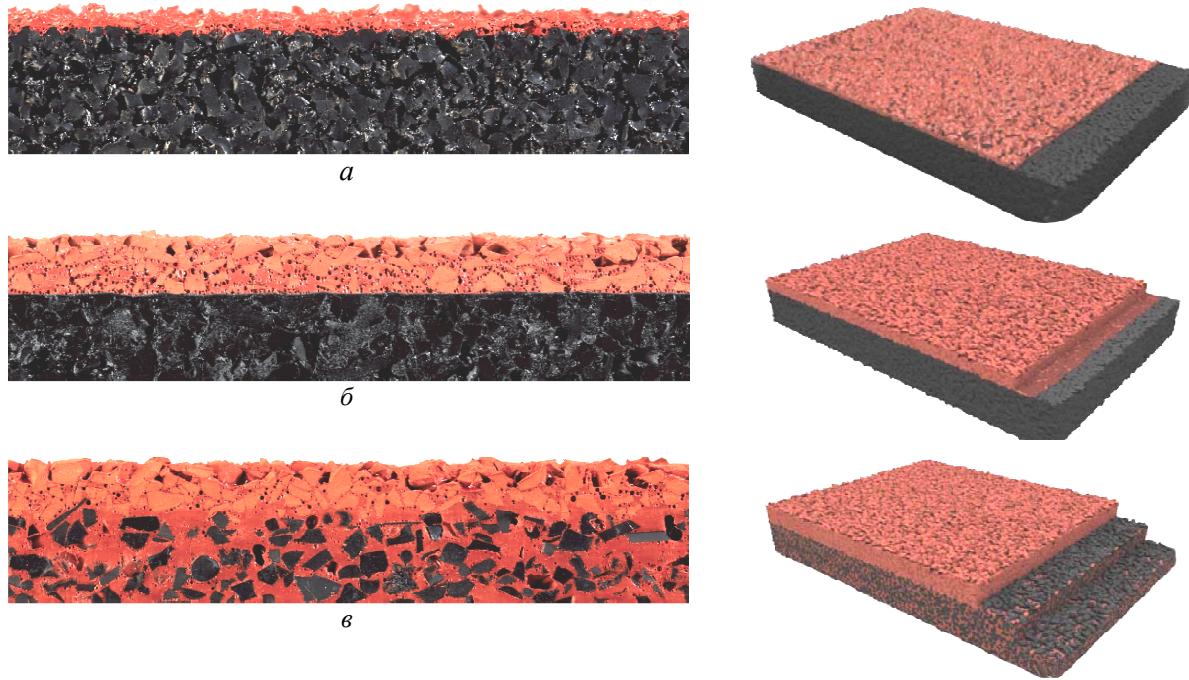


Рис. 3. Разновидности эластичных полиуретановых покрытий:  
а – водопроницаемые «спрей-системы»; б – водонепроницаемые «сэндвич-системы»;  
в – монолитные водонепроницаемые покрытия

Ввиду наличия дополнительного верхнего слоя удается достичь улучшенных износостойкости и эстетических качеств покрытия в целом. Вместе с тем отметим, что нанесение такого верхнего слоя не решает главной проблемы водопроницаемых покрытий типа «спрей-систем» на основе олигоэфиров, заключающейся в их низкой морозостойкости. Это существенно ограничивает географию укладки СП и исключает из сферы практического применения сооружения северных и других регионов, для которых характерны частые температурные переходы через ноль. Как следствие, это выражается в недостаточной долговечности покрытия, которая составляет от одного года до пяти лет [15].

Спортивное покрытие, изображенное на рис. 3, б (водонепроницаемая «сэндвич-система») представляет собой гибрид двух типов покрытий. Нижний слой, изготовленный из влагоотверждаемого изоцианатсодержащего форполимера, наполненного резиновой крошкой. Поверх этого слоя формируется дополнительный слой толщиной от двух до трех миллиметров на основе двухупаковочной наливной уретанообразующей композиции.

По причине того, что легкоатлеты при проведении тренировочного процесса и на соревнованиях используют шипованную обувь, длина шипов которых достигает 9 мм, имеют место механические повреждения. Из-за этого влага проникает в базовый слой, вызывая впоследствии ощутимые повреждения покрытий в виде трещин, отслаивания и др. При соблюдении правил эксплуатации, имея в виду ограничения в типе шипованной обуви, срок службы таких покрытий может составлять от 5 до 7 лет [16, 17].

Полностью монолитные полиуретановые покрытия (рис. 3, в) формируются из двухупаковочных литьевых композиций. Одна из них представляет собой наполненный и пластифицированный компонент (в химии полиуретанов принято обозначение «компонент А») на основе полиола. Второй компонент включает отверждающий агент (полиизоцианат). После перемешивания дополнительно вводится агент разветвления цепи и, при необходимости, катализатор уретанообразования.

При получении монолитных покрытий используется следующая последовательность технологических операций. Нижний слой уретанообразующей композиции укладывается на

основание беговых дорожек толщиной 4–5 мм и посыпается резиновой крошкой, которая частично погружается в уретанообразующую композицию. После отверждения избыточная крошка сметается, и следующий слой укладывается таким же образом. После отверждения второго слоя, при необходимости, аналогично укладывается третий, а затем формируется финишный поверхностный слой путем окончательного нанесения уретанообразующей композиции и посыпки цветного гранулята на основе этиленпропиленового каучука.

Наливные монолитные покрытия не имеют пор, являются водонепроницаемыми, и, следовательно, важно, чтобы при устройстве твердого основания соблюдались предусмотренные уклоны и проектные требования к уровням, иначе может происходить скапливание воды. В окончательном виде покрытие не имеет видимых стыков и адгезионноочно связано с основанием.

## 2. Основные критерии оценки амортизационных свойств эластомерных покрытий спортивного назначения

В настоящее время для СП одним из самых распространенных стандартизованных тестов является ударная проба. В ней имитируется частотный спектр, проявляющийся в воздействии, которое спортсмены обычно производят при ударе пяткой по покрытию. Для этого используется прибор «искусственный атлет» и фиксируется максимальная сила в качестве параметра, который определяет соответствие требованиям международных федераций, в частности, по показателям «гашение силы» (ГС) и «вертикальная деформация» (ВД) [18].

При определении показателя ГС ударная нагрузка с помощью пружины передается испытательной ноге со сферической основой, опирающейся на синтетическое покрытие. Нога оснащена преобразователем, позволяющим зарегистрировать пиковую силу в процессе удара. Эта пиковая сила сравнивается с результатом, полученным на твердом (бетонном) полу, и рассчитывается процент уменьшения силы для синтетического покрытия. Согласно требованиям стандарта IAAF значения ГС должны быть в пределах 35–50 %.

В другой комплектации этого же прибора возможно определение параметра «вертикальная деформация», когда груз с массой 20 кг падает на пружину, которая передает нагрузку испытательной ноге с плоской основой, опи-

рающейся на покрытие [19]. Посредством датчиков, установленных с левой и правой сторон испытательной ноги, регистрируется деформация в миллиметрах. Допустимый интервал от 0,6 до 2,5 мм.

«Искусственный атлет» был предложен Европейской комиссией по стандартизации спортивных покрытий в качестве европейского стандарта и принят IAAF как обязательный прибор при сертификации легкоатлетических дорожек для международных соревнований [1]. Однако сам по себе параметр максимальной силы не полностью раскрывает свойства СП.

Две характеристики – жесткость и способность поглощать энергию – представляют особый интерес при изучении демпфирующих свойств материалов. Эти параметры обязательно коррелируют между собой. Например, довольно мягкий материал может быть очень эластичным (непоглощающим энергию) и, напротив, достаточно жесткий материал может быть вязкоупругим (поглощающим энергию) [18].

В технической и научной литературе отрывочны сведения о том, как показатель гашения силы зависит от свойств материала, структуры и толщины покрытия, а также типа основания. Это предопределяет необходимость выявления корреляции между гашением силы и вязко-эластичными свойствами составляющих материалов, поскольку это помогло бы выбрать или разработать оптимальные материалы для спортивных сооружений. К тому же нахождение вышеупомянутой корреляции позволило бы предсказать, как поведение материала зависит от внешних условий, таких как температура и влажность воздуха. Эти два фактора могут значительно изменяться в процессе эксплуатации и существенно влиять на вязкоупругие характеристики материалов.

В работе [20] предположено, что должна существовать связь между показателем «гашение силы», динамическими и механическими свойствами СП. В этом исследовании были измерены динамические механические свойства трех материалов, используемых в качестве спортивных покрытий, и была установлена взаимосвязь с соответствующими значениями ГС. Исследовалась корреляция между способностью материалов для легкоатлетических покрытий к поглощению удара и присущими им механическими свойствами. Значение гашения силы в соответствии с международными стандартами было выбрано как репрезентативный показатель этой способности и установлено,

что толщина образца покрытия существенным образом влияет на значение ГС. Эти данные представляют значительный практический интерес для специалистов, занимающихся укладкой и эксплуатацией спортивных покрытий.

Авторы [21] представили результаты, показывающие, что с увеличением толщины материала показатель ГС возрастает и стремится к предельному значению, которое связано с динамической жесткостью образца полиуретана. Испытания материалов позволили выявить обратную связь между предельным значением ГС и динамической жесткостью в виде модуля упругости  $E'$ . Показано, что предельное значение ГС имеет менее четкую корреляцию с диссипативными свойствами материалов, характеризуемыми коэффициентом потерь в диапазоне вариативности свойств. Рассевающие свойства должны оказывать влияние на амортизирующие характеристики спортивных покрытий с важным демпфирующим воздействием на высоких пиках частот, генерируемых в самые первые моменты удара, тем самым увеличивая комфорт и безопасность спортсмена.

М. Бенанти с соавторами [20] отмечают, чтобы полностью охарактеризовать упруго-релаксационные и амортизационные свойства материала целесообразно рассмотреть и другие аспекты, имея в виду необходимость создания новых рецептур композиций, которые позволили бы сочетать безопасность и достигаемый спортивный результат. Итоги этой работы показывают, как, соблюдая стандарты IAAF и европейские стандарты [1–5], можно получить те же результаты ГС с материалами, имеющими различный тангенс угла потерь и динамических значений жесткости. Авторы объяснили этот факт, отметив, что почти идентичное значение ГС может быть достигнуто за счет сочетания высоких значений модуля упругости и коэффициента потерь, или низкого значения обоих показателей. Таким образом, эти два свойства – модуль упругости и коэффициент потерь – непосредственно влияют на значения гашения силы.

В работах [22, 23] показано, что в вязкоупругих материалах поглощение энергии и жесткость зависят от частоты. Высокие частоты связаны с быстрым воздействием, которое считают наиболее вредным для опорно-двигательного аппарата спортсмена. Кроме того, если жесткость и амортизирующие характеристики анализируются как функция частоты, то можно узнать, какие частоты преимущественно поглощаются. В случае костно-мышечной системы человека при вре-

мени реакции около 30 миллисекунд частота может считаться высокой в пределах 25–30 Гц или более [24].

В настоящее время одним из наиболее точных методов исследований, используемых для получения информации о влиянии структуры высокомолекулярных соединений на свойства полимеров на их основе, является динамический механический анализ (ДМА). Так, например, именно с помощью ДМА осуществляют определение температур стеклования в материалах на основе реакционноспособных олигомеров [25].

Необходимо отметить, что касательно применения ДМА существует достаточно большое количество публикаций, однако подавляющее большинство исследований сосредоточено на сравнительно узком перечне выявляемых характеристик. В основном используется высокая чувствительность метода, позволяющая определить температуры стеклования в материалах [26–29]. Данный метод незаменим в разработке материалов с эффектом памяти формы, которого удается достичь с помощью соответствующего сочетания жестких и эластичных блоков [30–34]; позволяет выявлять изменения комплекса свойств немонолитных материалов. Так, например, в работе [35] изучались характеристики резин на основе каучуков общего назначения, содержащих в качестве наполнителя частицы пенополиуретана, полученные с применением криогенной технологии.

Динамические характеристики литьевых полиуретановых материалов с учетом области их применения исследованы авторами [36]. На рис. 4, заимствованном из этого источника, показана зависимость тангенса угла механических потерь в температурном диапазоне эксплуатации.

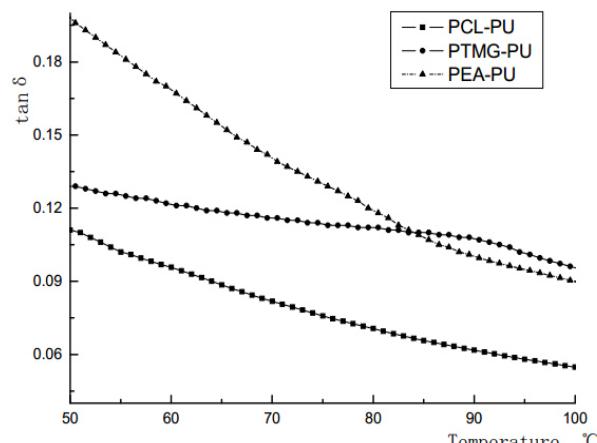


Рис. 4. Зависимость тангенса угла механических потерь от температуры:  
PCL-PU – полиуретан на основе поликапролактона; PTMG-PU – полиуретан на основе политетраметиленгликоля; PEA-PU – полиуретан на основе полизиленадипината

Авторы этой работы выявили закономерность, заключающуюся в том, что чем меньше значение тангенса угла механических потерь при схожих значениях модуля упругости, тем меньше энергии динамического воздействия расходуется на теплообразование в материале. На данном основании по полученным зависимостям рекомендуется подбирать полиуретаны с хорошими динамическими характеристиками.

К такому же заключению пришли исследователи [37–39], которые отметили, что если известны значения тангенса угла механических потерь, зависящие от особенностей химической структуры полиуретана, то возможно предсказание целесообразности применения полимера в качестве амортизирующего материала при выбранных температурах. При этом полученные данные позволяют прогнозировать, какой компонентный состав необходимо использовать для получения покрытия с нужной выраженной составляющей деформации – пластической или эластичной.

### 3. Динамические и низкотемпературные свойства эластичных полидиенуретанов

В работах [42, 43] изучены амортизационные характеристики образцов эластичных полидиенуретановых материалов, в частности, методом ДМА. Один из примеров зависимости  $\operatorname{tg} \delta = f(T)$ , по которой авторы определили температуру стеклования, представлен на рис. 5. В ходе проведенных исследований показано, что изменение

соотношения NCO/OH явно выраженного влияния на  $T_{\text{ст}}$  эластичных полидиенуретанов не оказывает. Округленные значения  $T_{\text{ст}}$  находятся в пределах  $-85^{\circ}\text{C} \dots -90^{\circ}\text{C}$ .

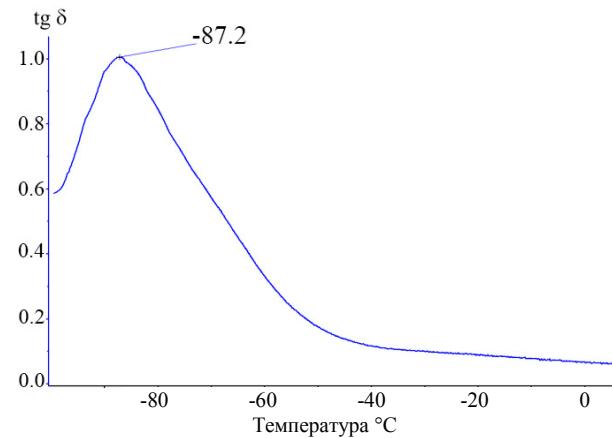


Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь эластичного полидиенуретана, полученного при эквимольном соотношении NCO / OH

одновременно с учетом выявленных значений модуля упругости ( $E'$ ) при  $0^{\circ}\text{C}$  и при  $25^{\circ}\text{C}$  было установлено, что имеет место устойчивая тенденция по увеличению  $E'$  в зависимости от соотношения NCO/OH (табл. 2). В условиях избытка изоцианатных групп показатели динамического модуля упругости выше, что объясняется авторами возрастанием доли жесткоцепных уретановых фрагментов в структуре эластичных полиуретанов.

Таблица 2

Значения температуры стеклования и динамического модуля упругости ( $E'$ ) полиуретанов при различных температурах в зависимости от соотношения NCO / OH

Соотношение NCO / OH	$T_{\text{ст}}$ (°C), определенные по максимуму зависимости $\operatorname{tg} \delta = f(T)$	Значения $E'$ (МПа) при различных температурах		
		при $T_{\text{ст}}$	при $0^{\circ}\text{C}$	при $25^{\circ}\text{C}$
0,8	-88,0	144,7	4,8	4,1
1,0	-87,2	155,3	5,9	4,6
1,2	-90,2	156,3	6,1	5,2
1,4	-84,7	147,5	6,7	6,2
1,6	-84,8	135,2	7,7	7,3
1,8	-85,2	123,9	8,1	7,9

Помимо этого, в цитируемых работах представлены результаты определения показателей «гашение силы» и «вертикальная деформация», полученные для образцов с различным содержанием ПДИ-1К в рецептуре и при эквимольном соотношении изоцианатных и гидроксильных групп (табл. 3).

Анализ данных табл. 3 показывает, что имеет место определенная зависимость между долей олигомерного связующего в уретанообразующей композиции и искомыми показателями для отверженного материала покрытий. Наименьшие значения ГС (28,1 % и 29,2 %) характерны для образцов, в основе которых исполь-

зовали соответственно 28 и 32 % олигомера ПДИ-1К. Другими словами, разница в амортизирующем эффекте при варировании доли олигомера в обозначенных пределах практически отсутствует. Вместе с тем при увеличении в рецептуре содержания олигомера до 34 % показатель ГС изменяется уже более значительно и достигает 33 %, приближаясь к нижнему нормативному пределу 35 %. В процессе исследований авторами установлено, что доля олиго-

мера в композиции, гарантирующая достижение необходимого уровня данного показателя, должна составлять 37 и более процентов. Отдельно отметим, что все исследованные материалы соответствуют требованиям международной федерации легкой атлетики по показателю вертикальная деформация. Как видно, численные значения ВД изменяются в пределах от 1,8 до 2,4 мм, что входит в необходимый и допустимый интервал 0,6–2,5 мм.

Таблица 3

**Влияние содержания олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре уретанообразующей композиции на показатели «гашение силы» и «вертикальная деформация» отверженного материала**

Наименование показателя в соответствии с нормативом IAAF	Доля олигодиендиола ПДИ-1К в рецептуре композиции, %							
	28	30	32	34	37	40	50	100
Гашение силы, %	28,1	28,5	29,2	33,0	35,0	38,4	42,4	45,0
Вертикальная деформация, мм	1,8	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,1	2,4

Таким образом, на основании вышеизложенной информации можно заключить, что при прочих равных условиях наливные монолитные СП лишены недостатков рулонных, обладают более высокой прочностью и долговечностью. При модификации рецептур обоснованно выбранными противостарителями удается существенным образом повысить атмосферостойкость и термостабильность полиуретановых материалов [40, 41]. Как следствие, это позитивно отражается на сроке службы отверженных покрытий, который может достигать 15 и более лет. По этой причине, а также благодаря более высокой морозостойкости, монолитные покрытия на основе эластичных полидиенуретанов являются наиболее востребованными в последнее время для устройства СП на открытых сооружениях.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. IAAF Track and Field Facilities Manual. – Monte Carlo: International Association of Athletics Federations, 2004. – Charter 1–3. P. 140.
2. EN 12230:2003 Surfaces for sports areas. Determination of tensile properties of synthetic sports surfaces. P. 12.
3. EN 14808:2005 Surfaces for sports areas. Determination of shock absorption. P. 12.
4. EN 14809:2005 Surfaces for sports areas. Determination of vertical deformation. P. 12.
5. EN 13036 - 4:2011 Road and airfield surface characteristics. Test methods. Method for measurement of slip/skid resistance of a surface: The pendulum test. P. 36.
6. Развитие покрытий дорожек спортивных сооружений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sportm.ru/athletics/information/1984/december/> / cover-ing\_tracks\_of\_sports\_facilities. Дата обращения – 05.11.2016.
7. Сертификация и тестирование легкоатлетических сооружений, покрытий и спортивного инвентаря / В. В. Балахничев, А. И. Шамардин, В. П. Медведев, Т. М. Балакши, Л. Д. Покровская, Д. И. Радинович; Федер. агентство по физкультуре и спорту, Всерос. федерация легкой атлетики. – Изд-е 2-е, дораб. – Волгоград: Принт, 2010. – 204 с.
8. EN 14877:2013 Synthetic surfaces for outdoor sports areas. Specification. P. 26
9. Проектирование и строительство легкоатлетических спортивных сооружений / В. В. Балахничев, В. П. Медведев, В. Д. Фискалов; Федер. агентство по физкультуре и спорту, Всерос. федерация легкой атлетики. – Волгоград, 2007. – 256 с.
10. Mondotrack sports surfaces [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.mondotrack.com/Mondotrack\\_41.cfm#1](http://www.mondotrack.com/Mondotrack_41.cfm#1). Дата обращения – 05.11.2016.
11. Regupol® AG™ Running Tracks. Superior Track Surfaces [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.regupol.com/tracks/products/regupol-ag/>. Дата обращения – 05.11.2016.
12. Производство и продажа резиновых покрытий оптом и в розницу [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rezipol.ru/>. Дата обращения – 05.11.2016.
13. Optimum sport surface technology [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.osst-surfaces.com/tracking.html>. Дата обращения – 05.11.2016.
14. Производство покрытий и материалов системы «Эластур» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.elastomer.org/продукция/>. Дата обращения – 15.10.2016.
15. Athletic Tracks. Sports flooring systems [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.conica.com/en/systems/sports-flooring/athletic-tracks/>. Дата обращения – 15.10.2016.
16. Stockmeier urethanes for running tracks [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.stockmeier-urethanes.de/en/153.php>. Дата обращения – 15.10.2016.
17. Polytrak technology for synthetic surfaces [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mri-polytech.com/polytrak.php>. Дата обращения – 15.10.2016.

18. J.V. Durà, A.C. Garcia, J. Solaz, Testing shock absorbing materials: the application of a viscoelastic linear model / *Sports Eng.* 5 (2002)
19. Суворова, Н. Н. Синтетические покрытия для легкой атлетики и их испытания: методическое пособие / Н. Н. Суворова. – Улан-Удэ: Издательство Бурятского государственного университета, 2013. – 32 с
20. Benanti, M. Viscoelastic behavior of athletics track surfaces in relation to their force reduction / M. Benanti, L. Andena, F. Briatico-Vangosa // Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta", Politecnico di Milano.
21. R.M. Silva, J.L. Rodrigues, V.V. Pinto, M.J. Ferreira, R. Russo, C.M. Pereira, Evaluation of shock absorption properties of rubber materials regarding footwear applications, *Polym. Test.* 28 (6) (2009) 642.
22. Radin, E.L., Yang, K.H., Rieger, C., et al. (1991) Relationship between lower limb dynamics and knee joint pain. *Journal of Orthopaedic Research*, 9(3), 398 - 405
23. Radin, E.L., Martin, R.B., Burr, D.B., et al. (1985) Mechanical Factors influencing cartilage damage. In: *Osteoarthritis: Current Clinical and Fundamental Problems*, (ed. J.G. Peyron), pp. 90±99. CIBA-Geigy, Paris, France. (1985)
24. Nigg, B.M. (1983) External force measurements with sport shoes and playing surfaces. In: *Biomechanical aspects of sport shoes and playing surfaces*, (eds B.M. Nigg, B.A. Kerr), pp.11±23. University of Calgary, Canada.
25. ASTM E1640 – 13 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis
26. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior / X. Ramis [и др.] // *Polymer*. – 2001. – Т. 42, вып. 23. – С. 9469-9479.
27. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate) / L.V. Karabanova [и др.] // *Polymer International*. – 2004. – Т. 53, вып. 12. – С. 2051-2058.
28. Semiinterpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polyvinylpyrrolidone. I. Thermodynamic State and Dynamic Mechanical Analysis / L.V. Karabanova [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Т. 80, вып. 6. – С. 852-862.
29. Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks / M. Cristea [и др.] // *High Performance Polymers*. – 2009. – Т. 21, вып. 6. – С. 608-623.
30. Hu J.L. Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions / J.L. Hu, F.L. Ji, Y.W. Wong // *Polymer International*. – 2005. – Т. 54, вып. 3. – С. 600-605.
31. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties / J. Hu [и др.] // *Polymer International*. – 2005. – Т. 54, вып. 5. – С. 854-859.
32. Lin J.R. Shape-Memorized Crosslinked Ester-Type Polyurethane and Its Mechanical Viscoelastic Model / J.R. Lin, L.W. Chen // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Т. 73, вып. 7. – С. 1305-1319.
33. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment / J.H. Yang [и др.] // *Polymer*. – 2003. – Т. 44, вып. 11. – С. 3251-3258.
34. Shape Memory Effect and Properties Memory Effect of Polyurethane / S. Farzaneh [и др.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Т. 128, вып. 5. – С. 3240-3249.
35. Sombatsompop N. Dynamic Mechanical Properties of SBR and EPDM Vulcanisates Filled with Cryogenically Pulverized Flexible Polyurethane Foam Particles / N. Sombatsompop // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – Т. 74, вып. 5. – С. 1129-1139.
36. Chen X.D. Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thiololuenediamine / X.D. Chen, N.Q. Zhou, H. Zhang // *Journal of Bio-medical Science and Engineering*. – 2009. – Т. 2, вып. 4. – С. 245-253.
37. Chen S. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and iso-cyanate index / S. Chen, Q. Wang, T. Wang // *Journal of Polymer Research*. – 2012. – Т. 19, вып. 11. – С. 1-7.
38. Tien Y.I. The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane / Y.I. Tien, K.H. Wei // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Т. 86, вып. 7. – С. 1741-1748.
39. Clemiston I.R. Castable Polyurethane Elastomers / I.R. Clemiston. – 2-е изд. – Boca Raton (USA) : CRC Press, 2015. – 317 с.
40. Разработка полиуретановых материалов с повышенной атмосферостойкостью / Г. В. Медведев, М. А. Ваниев, О. О. Тужиков, А. А. Рыжкина, И. А. Новаков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 91-94.
41. Влияние стабилизаторов на индукционное время окисления полидиенуретанов / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Г. В. Медведев, О. В. Бахир, Д. О. Гусев // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 147-150.
42. Динамические и низкотемпературные свойства полиуретановых спортивных покрытий / Г. В. Медведев, М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Ю. В. Соловьева, Д. О. Гусев, И. А. Новаков // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 156-160.
43. Новаков, И. А. Функциональные полиуретановые материалы с улучшенными динамическими и низкотемпературными свойствами / И. А. Новаков, М. А. Ваниев, Г. В. Медведев // *Олигомеры-2017: сборник трудов XII Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Пленарные лекции*. Т. 1. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2017. – С. 90-111.

## REFERENCES

1. IAAF Track and Field Facilities Manual. – Monte Carlo: International Association of Athletics Federations, 2004. – Charter 1-3. P. 140.
2. EN 12230:2003 Surfaces for sports areas. Determination of tensile properties of synthetic sports surfaces. P. 12.
3. EN 14808:2005 Surfaces for sports areas. Determination of shock absorption. P. 12.
4. EN 14809:2005 Surfaces for sports areas. Determination of vertical deformation. P. 12.
5. EN 13036 - 4:2011 Road and airfield surface characteristics. Test methods . Method for measurement of slip/skid resistance of a surface: The pendulum test. P. 36.
6. Razvitie pokrytij dorozhek sportivnyh sooruzhenij [elektronnyj resurs] – rezhim dostupa: <http://www.cnopm.ru/athletics/information/1984/december/> / covering\_tracks\_of\_sports\_facilities. Дата обращения – 05.11.2016.
7. Sertifikaciya i testirovanie legkoatleticheskikh sooruzhenij, pokrytij i sportivnogo inventarya / Balahnichev V.V.,

- SHamardin A.I., Medvedev V.P., Balakshi T.M., Pokrovskaya L.D., Radinovich D.I.; Feder. agentstvo po fizkul'ture i sportu, Vseros. federaciya legkoj atletiki. – Izd-e 2-e, dorab. – Volgograd: Print, 2010. – 204 s.
8. EN 14877:2013 Synthetic surfaces for outdoor sports areas. Specification. P. 26
9. Proektirovaniye i stroitel'stvo legkoatleticheskikh sportivenykh sooruzhenij / Balahnichev V.V., Medvedev V.P., Fiskalov V.D.; Feder. agentstvo po fizkul'ture i sportu, Vseros. federaciya legkoj atletiki– Volgograd, 2007. – 256 s.
10. Mondotrack sports surfaces [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: [http://www.mondotrack.com/Mondotrack\\_41.cfm#1](http://www.mondotrack.com/Mondotrack_41.cfm#1). Data obrashcheniya - 05.11.2016.
11. Regupol® AG™ Running Tracks. Superior Track Surfaces [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <https://www.regupol.com/tracks/products/regupol-ag/>. Data obrashcheniya - 05.11.2016.
12. Proizvodstvo i prodazha rezinovyh pokrytij optom i v roznici [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.rezopol.ru/>. Data obrashcheniya - 05.11.2016.
13. Optimum sport surface technology [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.osst-surfaces.com/tracking.html>. Data obrashcheniya - 05.11.2016.
14. Proizvodstvo pokrytij i materialov sistemy «Elastur» [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.elastomer.org/produkciya/>. Data obrashcheniya - 15.10.2016.
15. Athletic Tracks. Sports flooring systems [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.conica.com/en/systems/sports-flooring/athletic-tracks/>. Data obrashcheniya - 15.10.2016.
16. Stockmeier urethanes for running tracks [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.stockmeier-urethanes.de/en/153.php>. Data obrashcheniya - 15.10.2016.
17. Polytrak technology for synthetic surfaces [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: <http://www.mri-polytech.com/polytrak.php>. Data obrashcheniya - 15.10.2016.
18. J.V. Durá, A.C. Garcia, J. Solaz, Testing shock absorbing materials: the application of a viscoelastic linear model, *Sports Eng.* 5 (2002)
19. Suvorova N.N. Sinteticheskie pokrytija dlja legkoj atletiki i ih ispytaniya: metodicheskoe posobie. – Ulan-Udje: Izdatel'stvo Burjatskogo gosuniversiteta, 2013. – 32 s
20. Benanti M. Viscoelastic behavior of athletics track surfaces in relation to their force reduction / M. Benanti, L. Andena, F. Briatico-Vangosa // Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “Giulio Natta”, Politecnico di Milano.
21. R.M. Silva, J.L. Rodrigues, V.V. Pinto, M.J. Ferreira, R. Russo, C.M. Pereira, Evaluation of shock absorption properties of rubber materials regarding footwear applications, *Polym. Test.* 28 (6) (2009) 642.
22. Radin, E.L., Yang, K.H., Rieger, C., et al. (1991) Relationship between lower limb dynamics and knee joint pain. *Journal of Orthopaedic Residence*, 9(3), 398 - 405
23. Radin, E.L., Martin, R.B., Burr, D.B., et al. (1985) Mechanical Factors in unenclosing cartilage damage. In: *Osteoarthritis: Current Clinical and Fundamental Problems*, (ed. JG Peyron), pp. 90±99. CIBA-Geigy, Paris, France. (1985)
24. Nigg, B.M. (1983) External force measurements with sport shoes and playing surfaces. In: *Biomechanical aspects of sport shoes and playing surfaces*, (eds B.M. Nigg, B.A. Kerr), pp.11±23. University of Calgary, Canada.
25. ASTM E1640 – 13 Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis
26. Polyurethane-unsaturated polyester interpenetrating polymer networks: thermal and dynamic mechanical thermal behavior / X. Ramis [и др.] // Polymer. – 2001. – Т. 42, вып. 23. – С. 9469-9479.
27. Miscibility and thermal and dynamic mechanical behaviour of semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and poly(hydroxyethyl methacrylate) / L.V. Karabanova [и др.] // Polymer International. – 2004. – Т. 53, вып. 12. – С. 2051-2058.
28. Semiinterpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polyvinylpyrrolidone. I. Thermodynamic State and Dynamic Mechanical Analysis / L.V. Karabanova [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – Т. 80, вып. 6. – С. 852-862.
29. Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks / M. Cristea [и др.] // High Performance Polymers. – 2009. – Т. 21, вып. 6. – С. 608-623.
30. Hu J.L. Dependency of the shape memory properties of a polyurethane upon thermomechanical cyclic conditions / J.L. Hu, F.L. Ji, Y.W. Wong // Polymer International. – 2005. – Т. 54, вып. 3. – С. 600-605.
31. Crosslinked polyurethanes with shape memory properties / J. Hu [и др.] // Polymer International. – 2005. – Т. 54, вып. 5. – С. 854-859.
32. Lin J.R. Shape-Memorized Crosslinked Ester-Type Polyurethane and Its Mechanical Viscoelastic Model / J.R. Lin, L.W. Chen // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Т. 73, вып. 7. – С. 1305-1319.
33. Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planar or bent shape of hard segment / J.H. Yang [и др.] // Polymer. – 2003. – Т. 44, вып. 11. – С. 3251-3258.
34. Shape Memory Effect and Properties Memory Effect of Polyurethane / S. Farzaneh [и др.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 128, вып. 5. – С. 3240-3249.
35. Sombatsompop N. Dynamic Mechanical Properties of SBR and EPDM Vulcanisates Filled with Cryogenically Pulverized Flexible Polyurethane Foam Particles / N. Sombatsompop // Journal of Applied Polymer Science. – 1999. – Т. 74, вып. 5. – С. 1129-1139.
36. Chen X.D. Preparation and properties of cast polyurethane elastomers with molecularly uniform hard segments based on 2,4-toluene diisocyanate and 3,5-dimethyl-thioltoluenediamine / X.D. Chen, N.Q. Zhou, H. Zhang // Journal of Biomedical Science and Engineering. – 2009. – Т. 2, вып. 4. – С. 245-253.
37. Chen S. Preparation, tensile, damping and thermal properties of polyurethanes based on various structural polymer polyols: effects of composition and isocyanate index / S. Chen, Q. Wang, T. Wang // Journal of Polymer Research. – 2012. – Т. 19, вып. 11. – С. 1-7.
38. Tien Y.I. The Effect of Nano-Sized Silicate Layers from Montmorillonite on Glass Transition, Dynamic Mechanical, and Thermal Degradation Properties of Segmented Polyurethane / Y.I. Tien, K.H. Wei // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Т. 86, вып. 7. – С. 1741-1748.
39. Clemiston I.R. Castable Polyurethane Elastomers / I.R. Clemiston. – 2-е изд. – Boca Raton (USA) : CRC Press, 2015. – 317 с.
40. Razrabotka poliuretanovyh materialov s povyshennoj atmosferostojkost'yu / Medvedev G.V., Vaniev M.A., Tuzhikov O.O., Ryzhkina A.A., Novakov I.A. // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2015. - № 4 (159). - С. 91-94.
41. Vliyanie stabilizatorov na indukcionnoe vremya okisleniya polidienuretanov / I.A. Novakov, M.A. Vaniev, N.V. Sidorenko, G.V. Medvedev, O.V. Bahir, D.O. Gusev // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2016. - № 4 (183). - С. 147-150.

42. Dinamicheskie i nizkotemperaturnye svojstva poliuretanovyh sportivnyh pokrytij / G.V. Medvedev, M.A. Vaniev, N.V. Sidorenko, YU.V. Solov'eva, D.O. Gusev, I.A. Novakov // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2016. - № 12 (191). - C. 156-160.

43. Funkcional'nye poliuretanovye materialy s uluchshennymi dinamicheskimi i nizkotemperaturnymi svojstvami / I.A. Novakov, M.A. Vaniev, G.V. Medvedev // Oligomery-2017: sbornik trudov XII Mezhdunarodnoj konferencii po himii i fizikohimii oligomerov. Plenarnye lekcii.T.1. / Chernogolovka: IPHF RAN, 2017. - C. 90 - 111.

*I. A. Novakov<sup>1</sup>, M. A. Vaniev<sup>1</sup>, G. V. Medvedev<sup>1</sup>, Y. V. Solovyova<sup>1</sup>, Vik. P. Medvedev<sup>2</sup>*

**MODERN ELASTIC SPORTS SURFACES CONFORMING IAAF  
REQUIREMENTS ON AMORTIZATION PROPERTIES**

<sup>1</sup>Volgograd State Technical University

<sup>2</sup>«Company «Elastomer»

**Abstract.** Classification of modern synthetic sports surfaces is presented in the review. The main criteria for estimating the amortization properties of elastomeric sports coatings by the International Association of Athletics Federation are considered. The publications concerning the dynamic mechanical analysis of the structure of elastic polyurethanes in correlation with the amortization properties are analyzed. The features of the glass transition temperature and the dynamic characteristics of the samples of polyurethane sports surfaces are studied, depending on the content of the oligomer PDI-1K and the ratio of isocyanate and hydroxyl groups. Established that the requirements of the International Association of Athletics Federations for the indicators "force reduction" and "vertical deformation" correspond to materials in which the proportion of the oligomeric binder is not less than 37%.

**Keywords:** polyurethanes, sports surfaces, force reduction, vertical deformation, dynamic mechanical analysis, tangent of the angle of mechanical losses, glass transition temperature.

УДК 678.7

*Н. С. Мальцева<sup>1</sup>, М. А. Ваниев<sup>1</sup>, Д. В. Демидов<sup>1</sup>,  
М. И. Ушаков<sup>1</sup>, А. В. Дахно<sup>2</sup>, И. А. Новаков<sup>1</sup>*

**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ  
В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ РЕЗИН,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИМЕТАКРИЛАТОМ ЦИНКА\***

<sup>1</sup>Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup>Волжский научно-технический комплекс (филиал) ВолгГТУ

E-mail: htpe1p@gmail.com

В обзоре проведен анализ зарубежных и отечественных публикаций, посвященных исследованиям в области модификации резин и термоэластопластов различными метакрилатами металлов, главным образом, диметакрилатом цинка. Акцентируется информация, касающаяся модификации резин на основе бутадиен-нитрильного каучука и его гидрированного аналога. Основной технический эффект при применении диметакрилата цинка заключается в возможности повышения твердости, прочности, износостойкости и сопротивления раздиру вулканизированных резин без использования в рецептуре (или при значительном снижении дозировки) высокодисперсных марок технического углерода и коллоидной кремнекислоты.

**Ключевые слова:** (мет)акрилаты металлов, модификация резин, диметакрилат цинка, усиление эластомеров, взаимопроникающая полимерная сетка, физико-механические свойства

**Введение**

На сегодняшний день одной из важных проблем является эффективное усиление полимеров, которое обычно осуществляется за счет введения порошкообразных наполнителей. Общеизвестно, что наиболее распространенными усиливающими наполнителями являются высокодисперсные марки технического углерода (ТУ) и коллоидной кремнекислоты ( $\text{SiO}_2$ ). Од-

нако с увеличением количества наполнителя происходит ухудшение технологических и некоторых эксплуатационных свойств эластомера. Для того чтобы минимизировать данные негативные эффекты, осуществляется поиск новых методов усиления.

В последние годы каучуки стали модифицировать с помощью добавления металлических солей ненасыщенных карбоновых кислот, кото-

рые действуют как эффективные усиливающие добавки для эластомеров [1,2]. Было обнаружено, что без использования усиливающего наполнителя, такого как ТУ или  $\text{SiO}_2$ , могут быть получены вулканизаты с высокими физико-механическими свойствами. Усиливающий эффект при этом зависит как от физико-химической природы эластомера, так и от типа (мет)-акрилата металла, взятого в качестве модификатора [3], а также от других факторов.

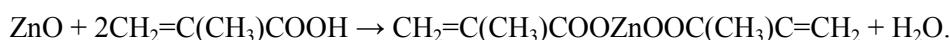
Известно [4, 5], что соли непредельных кислот положительно влияют на процессы серной и пероксидной вулканизации, то есть позволяют повысить плотность и регулярность попечерных связей между макромолекулами каучука. Отличительной особенностью солевых вулканизатов является повышение их статической прочности даже в отсутствии усиливающих наполнителей за счет образования полисолей. Особенно следует отметить, что такие вулкани-

заты сохраняют лучший уровень прочности при повышенных температурах.

На основании вышеизложенного, целью данной работы является оценка уровня техники и рассмотрение основных аспектов модификации резин с использованием метакрилатов металлов, главным образом, путем использования диметакрилата цинка.

### 1. Диметакрилат цинка и другие (мет)акрилаты металлов как модификаторы резин и термоэластопластов

Существует множество различных металлических солей ненасыщенных карбоновых кислот, с помощью которых можно осуществлять модификацию полимеров. Например, это диметакрилаты магния и натрия, триметакрилат алюминия, тетраметакрилат циркония и др. [1]. Наиболее распространенным является диметакрилат цинка (ДМАЦ), который получают при взаимодействии оксида цинка с метакриловой кислотой по схеме:



Известно [6, 7], что металлические соли ненасыщенных карбоновых кислот могут быть добавлены непосредственно в каучуки, или же получены нейтрализацией оксидов и кислот металлов *in situ* на стадии смешения. Существует также способ получения солей металлов путем взаимодействия металлического оксида или гидроксида с ненасыщенными карбоновыми кислотами в матрице каучука на стадии смешения [8].

Авторами ряда исследований было установлено, что различные виды каучуков: натуральный (НК, NR), бутадиеновый, бутадиен-стирольный (SBR), этилен-пропиленовый тройной (СКЭПТ, EPDM), бутадиен-нитрильный (БНК, NBR) и его гидрированный аналог (ГБНК, HNBR) могут быть усилены металлическими солями ненасыщенных карбоновых кислот [9–11]. Усиливающий эффект для каждого каучука разный, что определяется физико-химической природой полимерной матрицы и типом (мет)-акрилата металла. Однако общая тенденция в достижении технического эффекта заключается в том, что все эластомеры, усиленные такими модифицирующими агентами, обладают высокой твердостью, прочностью при растяжении, сохраняя высокое удлинение при разрыве [6, 12], а также другими преимуществами.

Примеры достигаемых эффектов и отличия

в усиливающем действии демонстрируют данные рис. 1, заимствованного из публикации [9], на котором представлены зависимости деформации от напряжения для различных видов эластомеров, наполненных 30 масс. ч. ДМАЦ производства двух разных производителей: ХА (Сианьский завод химических технологий, Китай) и SR 634 (Sartomer Co.).

Анализ зависимостей, проведенный авторами работы [9], позволил установить, что особенности деформационного напряжения и механизмы усиления для исследуемых объектов различны. В частности, на рис. 1, *c–e* диапазон деформации при низком значении напряжения составляет около 500 %, 350 % и 280 % для материалов на основе ЕРМ, РОЕ и ННБР соответственно. Это свидетельствует о различной способности релаксации цепей в этих модифицированных резинах в исследованном деформационном интервале.

Авторы работы [13], исследовав натуральный каучук, усиленный ДМАЦ, установили, что вулканизаты НК, протестированные при комнатной температуре, обладают повышенной разрывной прочностью. Ими было предположено, что это связано с особенностями процесса кристаллизации макромолекул при большом удлинении, а также с наличием ионных попечерных сшивок.

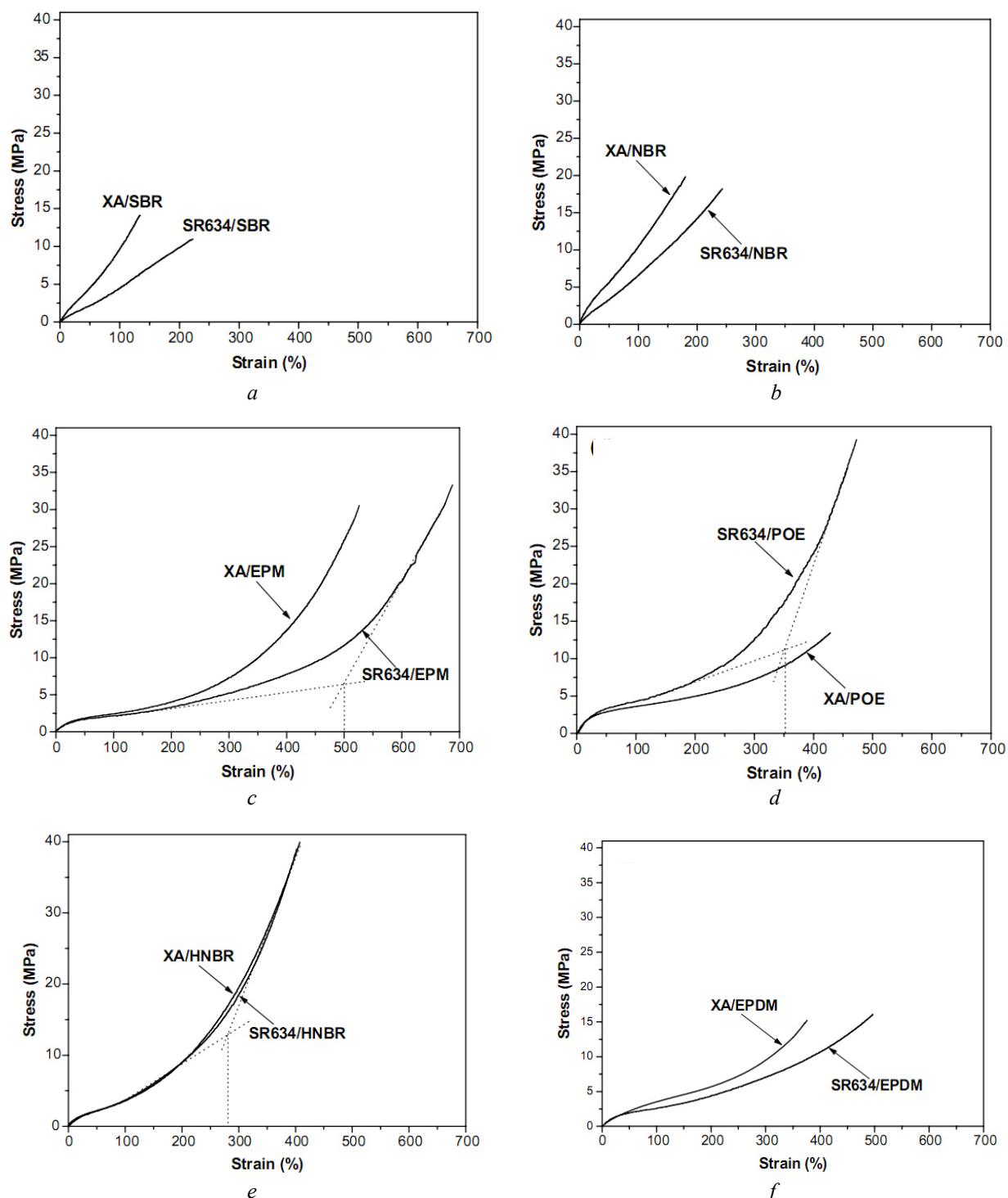


Рис. 1. Зависимости деформации (strain) от напряжения (stress) различных видов эластомеров, наполненных двумя марками ДМАЦ: XA и SR634 [7]:

*a, b, c, d, e и f* – резины на основе бутадиен-стирольного (SBR), бутадиен-нитрильного (NBR), этилен-пропиленового двойного (EPM) каучуков, сополимера этилена с  $\alpha$ -октиленом (POE), гидрированного бутадиен-нитрильного (HNBR) и этилен-пропиленового тройного (EPDM) каучуков, соответственно

Образование связей ионного типа описано и другими авторами. В этом направлении, в частности, Z. Peng и соавторы обнаружили, что ионные сшивки влияют на условную прочность при растяжении резины [14].

Y. Lu и соавторы достаточно подробно изучили физико-механические свойства различных каучуков, армированных ДМАЦ, и предположили, что влияние на физико-механические свойства резин оказывают не только ионные

сшивки, но и другие факторы. К таковым они отнесли природу эластомерной матрицы, тип и плотность сшиваемых структур, размер и форму частиц модификатора, обуславливающих специфику их взаимодействия с эластомерной матрицей [9,10,15].

Y. Nie и другие предположили, что повышение прочностных свойств НК, усиленного ДМАЦ, детерминируется как высокой плотностью сшивки за счет образования ионных поперечных связей, так и по причине кристаллизационных процессов [16].

В статье «Thermal Aging on Mechanical Properties and Crosslinked Network of Natural Rubber/Zinc Dimethacrylate Composites», посвященной результатам исследования термического старения НК, показано, что ДМАЦ не только значительно улучшает его физико-механические свойства, но и в определенной степени улучшает сопротивление термоокислительному старению и термическую стабильность наполненного композита в целом [6].

R. Costin и другие авторы считают, что (мет)акрилаты металлов должны выполнять роль соагента сшивания [17, 18]. Однако это предположение не было полностью подтверждено их экспериментальными результатами.

При сравнении различных эластомеров, уси-

ленных ДМАЦ, R. Klingender и другие обнаружили, что чем выше полярность каучука, тем выше активность реакции между каучуком и свободными радикалами [19].

Сопоставление этих данных и уже рассмотренных выше [9] подтверждают то обстоятельство, что физико-механические свойства модифицированных резин определяются типом каучуковой матрицы, а также размером и формой частиц ДМАЦ. Важное значение имеет и процесс кристаллизации. В этом случае высокая прочность резины, модифицированной ДМАЦ, достигается и при комнатной температуре [9].

В условиях пероксидной вулканизации соли металлов ненасыщенных карбоновых кислот способны к полимеризации *in situ*, что приводит к появлению определенных микроструктур [20]. По данным [2, 3], ионные связи могут являться результатом привитой сополимеризации солей металлов на макромолекулы каучука. Другими словами, пероксидная вулканизация в присутствии солей металлов ненасыщенных карбоновых кислот приводит к формированию в материале структуры, содержащей как ковалентные, так и ионные сшивки. На рис. 2 представлено схематическое изображение микроструктуры резины, усиленной ДМАЦ, и содержащей наноразмерные частицы поли-ДМАЦ, а также привитые цепи.

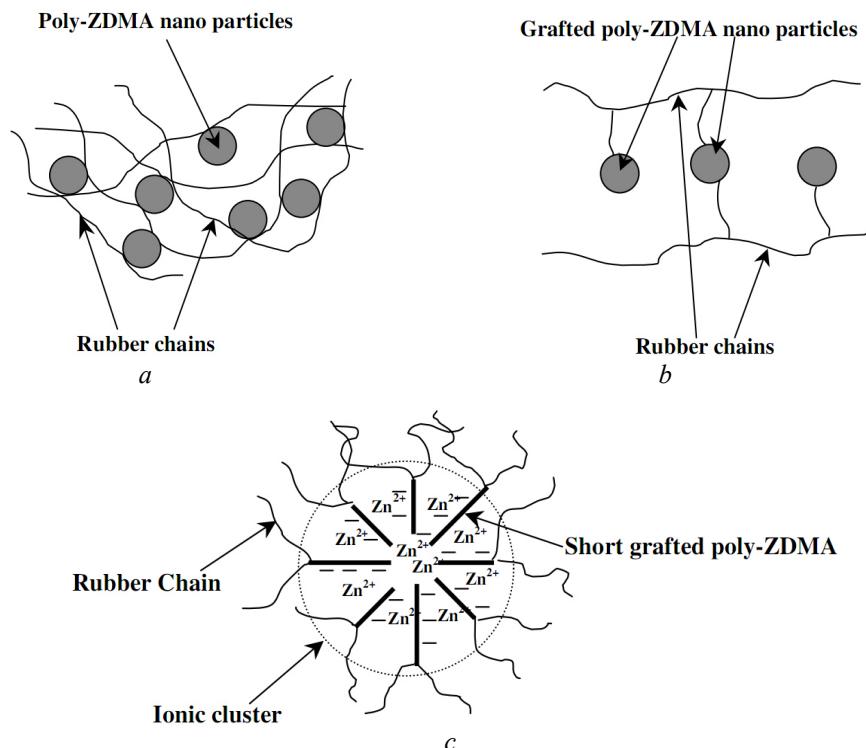


Рис. 2. Схематическое изображение модели с несколькими микроструктурами резины, модифицированной ДМАЦ: а – физическая адсорбция между наночастицами поли-ДМАЦ и макромолекулами каучука; б – химическая прививка наночастицами поли-ДМАЦ на макромолекулы каучука; в – структура ионного кластера как фактор статического электронного притяжения [9]

Следует отметить, что с помощью ДМАЦ проводится модификация не только эластомеров, но также и термоэластопластов (ТЭП). Материалы этого типа состоят из относительно большого количества сшитого каучука, тонко диспергированного в термопластичной матрице. Как правило, термопласт смешивают с каучуком и, когда образуется гомогенная смесь, фаза каучука избирательно сшивается при интенсивном перемешивании. В результате сшивания вязкость и эластичность каучуковой фазы возрастают, а исходная морфология, состоящая из термопластичных доменов, диспергированных в эластомерной матрице, изменяется (инверсия фаз) на сшитые частицы каучука, диспергированные в термопластичной фазе [21].

Существуют данные об исследовании свойств и получении модифицированных посредством использования метакрилатов металлов ТЭП на основе этиленвинилацетатного сополимера и хлорированного полиэтилена [3, 22], полиолефинов и СКЭПТ, а также других вариантов смесей термопластов и каучуков [12, 21, 23, 24]. Главная отличительная особенность данной модификации заключается в том, что в таких объектах ДМАЦ может функционировать не только как усиливающий агент, но и как эффективный полимеризационноспособный компатибилизатор [21].

## 2. Модификация резин на основе БНК

Бутадиен-нитрильные каучуки, представляющие собой крупнотоннажные продукты сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты, являются базовыми и широко используются для производства масло-бензостойких изделий. Вместе с тем существенным ограничительным фактором применения резин на основе БНК при температурах 100 °C и выше является их неудовлетворительная работоспособность из-за резкого снижения прочностных и других показателей [4]. С целью нивелирования этого не-

достатка, в частности автор этой работы, осуществлял модификацию резин на основе БНКС-28 АМН и исследовал влияние цинковых солей метакриловой кислоты в виде монометакрилата цинка (ММАЦ) и ДМАЦ на свойства эластомеров. Применительно к серным вулканизатам установлено, что ММАЦ положительно влияет на упруго-прочностные свойства, агрессивостойкость при 100 °C и эластичность резин по отскоку. Существенный эффект достигается и по такому важному показателю, как сопротивление раздиру, которое на 30–40 % выше, чем для образцов без ММАЦ. По результатам этого же исследования отдельно отметим, что для пероксидных вулканизатов смесей на основе БНКС-28 АМН, содержащих 2–5 масс. ч. ММАЦ, характерны более высокие значения плотности сшивания и условной прочности при растяжении. Кроме того, на 45 % уменьшается показатель ОДС (остаточная деформация сжатия).

В работе [25] также были проведены исследования с использованием БНК и ДМАЦ. Так, в первом варианте к БНК добавляли ДМАЦ в виде порошка, а во втором ДМАЦ получали реакцией взаимодействия ZnO и метакриловой кислоты во время смешения в расплаве. В обоих случаях фиксировались близкие значения модуля при растяжении, однако условная прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве, а также сопротивление раздиру были выше для образцов, приготовленных по второму варианту. Сравнение плотности поперечных связей этих двух смесей показало более высокую долю общей плотности сшивания (рассчитанной с учетом связей ковалентного и ионного типов) для резины, полученной методом прямого диспергирования ДМАЦ. В целом, добавление ДМАЦ к БНК в обоих случаях привело к значительному уменьшению времени до подвулканизации при увеличении максимального крутящего момента. Введение ДМАЦ способствует повышению прочностных свойств

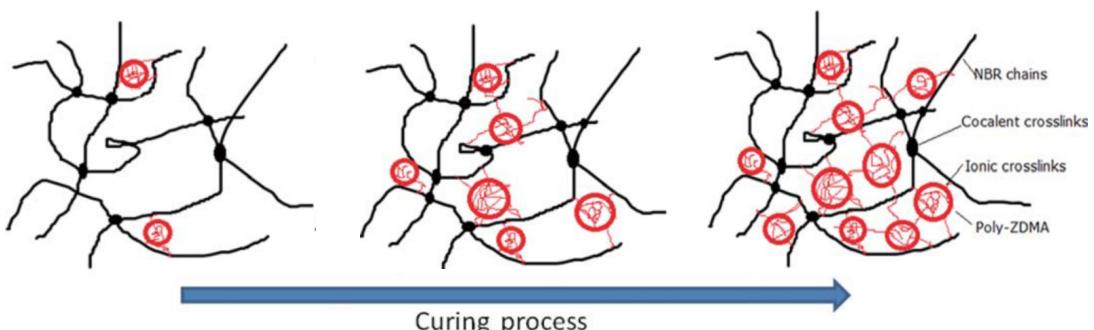


Рис. 3. Схема формирования сетки поперечных связей при вулканизации БНК в присутствии ДМАЦ [12]

и твердости. Сравнение усиливающего эффекта в образцах, полученных двумя методами, показало, что метод синтеза DMAЦ непосредственно на стадии смешения (*in situ*) более эффективен с точки зрения усталостной выносливости эластомеров и их устойчивости к раздиранию. Суммарная плотность поперечных сшивок увеличивается с ростом дозировки DMAЦ в рецептуре, что связано с увеличением количества ионных связей в вулканизованной резине [25].

На основании результатов исследований [12] для варианта получения DMAЦ в матрице БНК на стадии смешения была предложена упрощенная схема формирования пространственной сетки при вулканизации резин на основе БНК в присутствии диметакрилата цинка (рис. 3). Судя по реометрическим кривым, представленным на рис. 2, *a*, *b* цитируемой статьи, смеси, содержащие DMAЦ, уже по истечении 2–3 минут характеризуются резким возрастанием крутящего момента. По мнению авторов, в этот период, наряду с ковалентными сшивками (количество которых преобладает), образуется еще и некоторое количество поперечных связей ионного типа (на схеме рис. 3 обозначены красными кружками). В процессе дальнейшей вулканизации количество ионных сшивок возрастает при незначительном увеличении ковалентных связей. В итоге, образуется материал, структура которого отличается наличием двух типов связей, что и обуславливает приздание эластомеру улучшенных механических и других свойств [8].

### 3. Модификация резин на основе гидрированного БНК

Гидрированный бутадиен нитрильный каучук представляет собой одну из наиболее хорошо зарекомендовавших себя модификаций бутадиен-нитрильного каучука. Напомним, что основной целью гидрирования макромолекул БНК является приздание максимальной насыщенности бутадиеновым блокам, как 1,4-, так и 1,2-присоединения [26]. Благодаря низкому содержанию двойных связей в основной цепи резины на основе ГБНК обладают рядом преимуществ по сравнению с серными и пероксидными вулканизатами традиционных БНК. Главным образом – это повышенный до 150–160 °C верхний температурный предел эксплуатации, более высокая химическая стойкость и улучшенная в целом стойкость к различным видам старения в сочетании с высокой стойкостью к воздействию нефтепродуктов. В этой связи, несмотря на существенно более высокую стоимость, каучуки этого

типа все шире применяются в различных отраслях (нефте- и газодобыча, автомобилье-, машино- и авиастроение и др.). Известно, что мировыми лидерами в производстве ГБНК являются компании Zeon [27] и Lanxess [28].

В рецептурах резин в качестве усиливающих наполнителей для ГБНК используют традиционные марки технического углерода, белые сажи и аэросилы, а также другие минеральные наполнители [29]. Модификация резин на основе ГБНК посредством введения DMAЦ взамен ТУ впервые была проведена в конце 1980 годов и привлекла значительное внимание исследователей. Результатом этого явилось опубликование ряда работ, в частности, статьи авторов [30–34], а производители ГБНК компании Zeon и Lanxess запатентовали и освоили выпуск модифицированных диакрилатом и диметакрилатом цинка каучуков под торговыми марками Zeoforte® ZSC и Therban® KA 8796 VP.

В источниках информации, приведенных выше, отмечается, что при модификации ГБНК частицы DMAЦ (как правило, размером около одного микрона) способны полимеризоваться в температурно-временных условиях вулканизации. Кроме того, могут образовываться сшивки между частицами полиметакрилата цинка и макромолекулами ГБНК, тем самым усиливая каучуковую матрицу.

Вместе с тем в дополнение к сказанному выше необходимо отметить и следующее. По причине того, что сами по себе DMAЦ и, особенно ГБНК, являются дорогими ингредиентами, то ряд исследователей в поиске баланса между комплексом свойств и стоимостью использовали комбинацию каучуков в виде ГБНК и БНК, а также смеси DMAЦ в сочетании с традиционными усиливающими марками сажи. Например, в работе [35] использована комбинация Therban 3406 и БНКС-18АМН в соотношении 90:10. Автор демонстрирует данные, свидетельствующие о том, что введение MMAЦ и DMAЦ в резины на основе указанной комбинации каучуков улучшает прочностные показатели вулканизатов. Бинарная система MMAЦ+ м-фенилендималеимид способствует улучшению параметров вулканизации и, соответственно, структуры вулканизационной сетки, не ухудшая показателя эластичности по отскоку. Полученные значения плотности сшивания свидетельствуют об увеличении густоты сетки вулканизатов.

Авторы работ [31–34] изучали возможность усиления ГБНК с помощью сразу нескольких видов наполнителей. Так, в [31, 34] показано,

что в качестве второго усиливающего агента ГБНК, помимо ДМАЦ, возможно использовать технический углерод марок N550 и N115. Ис-комый технический результат заключается в возможности достижения синергетических

эффектов в виде усиления резин и увеличения их термической стабильности.

Пример влияния ТУ на свойства ГБНК, усиленного ДМАЦ, демонстрируют зависимости рис. 4, взятого нами из статьи [33].

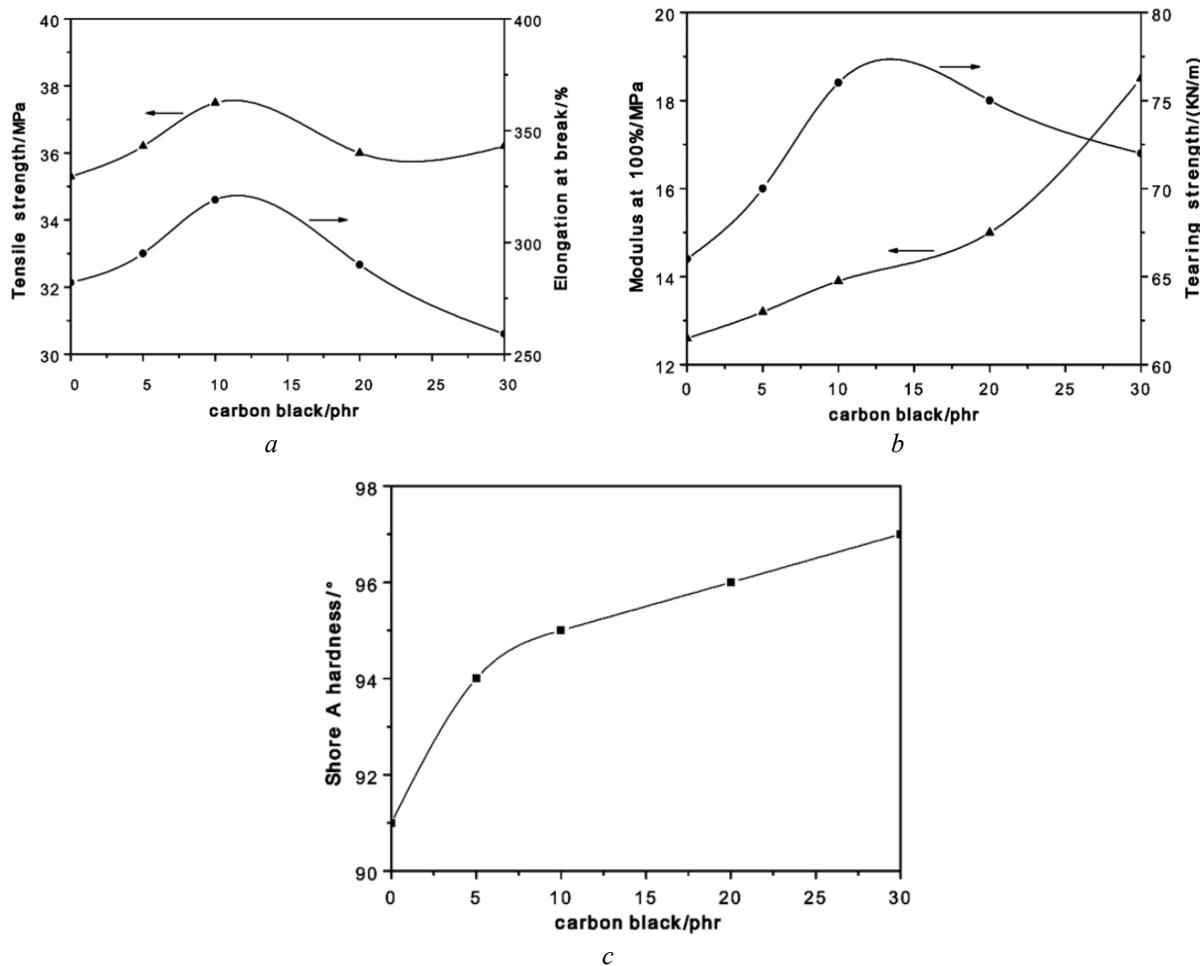


Рис. 4. Влияние содержания технического углерода на физико-механические свойства ГБНК, усиленного ДМАЦ [33]

Из данных рис. 4, *a* следует, что зависимости условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве проходят через максимум, который наблюдается при содержании ТУ в пределах 8–12 масс. ч. С увеличением содержания ТУ до 20 масс. ч. и более имеет место снижение численных значений этих показателей. Практически идентичное поведение наблюдается для такого свойства, как сопротивление раздирку (рис. 4, *b*). Напротив, твердость по Шор А постепенно возрастает с увеличением содержания ТУ (рис. 4, *c*), что авторами объясняется усиливающим влиянием непосредственно технического углерода.

Если в качестве второго наполнителя использовать  $\text{SiO}_2$ , то по данным [34] при модифи-

кации ГБНК происходит снижение прочностных свойств по сравнению с вариантом усиления комбинацией ТУ и ДМАЦ. Предполагают, что это связано с взаимной адсорбцией между ДМАЦ и  $\text{SiO}_2$ , что ухудшает диспергирование частиц коллоидной кремнекислоты и не обеспечивает необходимого усиливающего эффекта.

### Заключение

Таким образом, проведенный анализ источников информации свидетельствуют о том, что модификация каучуков металлическими солями ненасыщенных карбоновых кислот приводит к усилению резин, росту твердости и прочности при растяжении, а также способствует повышению сопротивления раздирку при сохранении

эластичности. При этом следует отметить, что усиливающий эффект для каждого типа каучука разный, что определяется его физико-химической природой, а также типом (мет)акрилата металла. Эти факторы предопределяют целесообразность использования рассмотренной модификации и каучуков, содержащих ДМАЦ, для практического применения при изготовлении РТИ с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Interpenetrating polymer networks based on nitrile rubber and metal methacrylates / A. B. Samui [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Т. 99, вып. 5. – С. 2542–2548.
2. Dramatic Influence of Curing Temperature on Micro-Nano Structure Transform of HNBR Filled with Zinc Dimethacrylate / Z. Wei [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – т. 124. – с. 288–295.
3. Li S. Zinc Dimethacrylate-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/ Chlorinated Polyethylene Rubber/ Nitrile Butadiene Rubber Blends / S. Li, F. Lang, Z. Wang // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2013. – т. 52. – cp. 683–689.
4. Henning, S.K. Reduced zinc loading. Using ZMMA to activate accelerated sulfur vulcanization / S.K. Henning // Rubber World. - 2009. - т. 238. - вып. 5. - с. 35-42.
5. Донцов, А. А. Процессы структурирования эластомеров / А. А. Донцов. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
6. Thermal Aging on Mechanical Properties and Crosslinked Network of Natural Rubber/Zinc Dimethacrylate Composites / C. Xu [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Т. 124. – С. 2240–2249.
7. Improved understanding of in-situ polymerization of zinc dimethacrylate: The solid bulk polymerization / Z. Wei [and others] // Journal Polymer. – 2012. – т. 53. – cp. 1409-1417.
8. A study on the crosslink network evolution of nitrile butadiene rubber reinforced by in situ zinc dimethacrylate / C. H. Xu [and others] // Journal Polymer Composites. – 2011. – Т. 32. – С. 2084–2092.
9. Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate / Y. Lu [and others] // Journal European Polymer. – 2005. – Т. 41, вып. 3. – С. 589–598.
10. Lu Y. The morphology of zinc dimethacrylate reinforced elastomers investigated by SEM and TEM / Y. Lu, L. Liu, C. Yang // Journal European Polymer. – 2005. – Т. 41. – С. 577–588.
11. Chen Y. Study of Viscoelastic Properties of EPDM Filled with Zinc Dimethacrylate Prepared In Situ by Using a Rubber Process Analyzer / Y. Chen, Y. Wang, C. Xu // Journal of Macromolecular Science. – 2012. – Т. 51, вып. 10. – С. 1921-1933.
12. PP/EPDM based dynamically vulcanized thermoplastic olefin with zinc dimethacrylate: preparation, rheology, morphology, crystallization and mechanical properties/ Y. Chen [and others] // Journal Polymer Testing. – 2012. – Т. 31. – С. 728–736.
13. Temperature Dependence of the Mechanical Properties and the Inner Structures of Natural Rubber Reinforced by In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate / C. Xu [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 128. – С. 2350–2357.
14. Peng Z.L. Reinforcement of EPDM by in situ prepared zinc dimethacrylate / Z.L. Peng, X. Liang, Y.X. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Т. 84. – С. 1339–1345.
15. Infrared study on in-situ polymerization of zinc dimethacrylate in poly(a-octylene-co-ethylene) elastomer / Y.L. Lu [and others] // Journal Polymer International. – 2004. – Т. 53. – С. 802–808.
16. Improved mechanical properties and special reinforcement mechanism of natural rubber reinforced by in situ polymerization of zinc dimethacrylate / Y. Nie [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Т. 116, вып. 2. – С. 920–928.
17. Costin R. New metallic coagents for curing elastomers / R. Costin, R. Ekwall, W. Nagel // Journal Rubber Chemistry and Technology. – 1991. – Т. 64. – С. 152–161.
18. Costin R. Metallic coagent for curing elastomers / R. Costin, R. Ekwall, W. Nagel // Journal Rubber World. – 1992. – Т. 204. – С. 27–30.
19. Klingender R. C. Metallic high-strength compound of highly saturated nitrile and its applications / R.C. Klingender, M. Oyama, Y. Satio // Journal Rubber World. – 1990. – Т. 202. – С. 26–31.
20. Nie Y. Strain-induced crystallization of natural rubber/zinc dimethacrylate composites studied using synchrotron X-ray diffraction and molecular simulation / Y. Nie // Journal of Polymer Research. – 2015. – Т. 22, вып. 1. – С. 1-10.
21. In Situ Reactive Compatibilization and Reinforcement of Peroxide Dynamically Vulcanized Polypropylene/ Ethylene-Propylene-Diene Monomer TPV by Zinc Dimethacrylate / L. Cao [and others] // Journal Polymer Composites. – 2013. – Т. 34. – С. 1357–1366.
22. In Situ Reactive Compatibilization of Polypropylene/Ethylene- Propylene-Diene Monomer Thermoplastic Vulcanizates by Zinc Dimethacrylate via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization / Y. Chen [and others] // Journal of Physical Chemistry. – 2013. – Т. 117. – С. 10619–10628.
23. Zinc Dimethacrylate-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates Based on Chlorinated Polyethylene Rubber/ Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer / L. Wang [and others] // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2013. – Т. 52. – С. 178–189.
24. Xu C. In Situ Reactive Compatibilized Polypropylene/Nitrile Butadiene Rubber Blends by Zinc Dimethacrylate: Preparation, Structure, and Properties / C. Xu, L. Fang, Y. Chen // Journal Polymer Engineering and Science. – 2014. – Т. 54. – С. 2321–2331.
25. Kaang S. Effects of blend composition and mixing method on mechanical and morphological properties of zinc dimethacrylate-reinforced acrylonitrile-butadiene copolymer nano-composites / S. Kaang, W. Jin, M.A. Kader, // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. – Т. 43. – С. 1517–1538.
26. Ваниев, М. А. Каучуки для изготовления резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности: учебное пособие / М. А. Ваниев, Н. В. Сидоренко, Д. В. Демидов, Ю. В. Соловьева; ВолгГТУ. – Волгоград, 2013. – 72 с.
27. Ассортимент и свойства каучуков [Электронный ресурс]: каталог продукции фирмы Zeon. - Режим доступа: <http://www.zeonchemicals.com>
28. Техническая информация о ГБНК марки Therban [Электронный ресурс]: каталог продукции фирмы Therban. – Режим доступа <http://therban.com/en/technical-information>.
29. Chen Y. A study on stress-softening of nitrile butadiene rubber reinforced by in situ zinc dimethacrylate / Y. Chen, C. Xu, Y. Wang // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2012. – Т. 31. – С. 705–716.
30. Wrana C. Therbanm. The High Performance Elastomer for the New Millennium / C. Wrana, K. Reinartz H.R.

- Winkelbach // Journal of Macromolecular Science. – 2001. – T. 286. – C. 657–662.
31. Study on wear, cutting and chipping behaviors of hydrogenated nitrile butadiene rubber reinforced by carbon black and in-situ prepared zinc dimethacrylate / Z. Wei [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – T. 124. – C. 4564–4571.
32. Ikeda T. Simulation of the in situ copolymerization of zinc methacrylate and ethyl acrylate in 2-(N-ethylperfluorooctanesulphonamido) hydrogenated nitrile–butadiene rubber / T. Ikeda, B. Yamada // Journal Polymer International. – 1999. – T. 48. – C. 367–372.
33. Effects of carbon black on the properties of HNBR reinforced by in-situ prepared ZDMA / X.B. Zhao [and others] // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2011. – T. 50. – C. 1507–1510.
34. Structure, morphology, and properties of HNBR filled with N550, SiO<sub>2</sub>, ZDMA, and two of three kinds of fillers / Q. Li [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – T. 117. – C. 421–427.
35. Сандалов, С. И. Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов пакеров: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06 / Сандалов Сергей Иванович. – Чебоксары, 2014. – 202 с.
1. Interpenetrating polymer networks based on nitrile rubber and metal methacrylates / A. B. Samui [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – v. 99, ed. 5. – p. 2542–2548.
2. Dramatic Influence of Curing Temperature on Micro-Nano Structure Transform of HNBR Filled with Zinc Dimethacrylate / Z. Wei [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – v. 124. – p. 288–295.
3. Li S. Zinc Dimethacrylate-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates Based on Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Chlorinated Polyethylene Rubber/ Nitrile Butadiene Rubber Blends / S. Li, F. Lang, Z. Wang // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2013. – v. 52. – p. 683–689.
4. Henning, S.K. Reduced zinc loading. Using ZMMA to activate accelerated sulfur vulcanization / S.K. Henning // Rubber World. - 2009. - v. 238. - ed. 5. -p. 35-42.
5. Dontsov, A.A. Processi Dontsov, A.A. Protsessy strukturirovaniya elastomerov / A.A. Dontsov. - M.: Khimiya, 1978. – p. 288.
6. Thermal Aging on Mechanical Properties and Cross-linked Network of Natural Rubber/Zinc Dimethacrylate Composites / C. Xu [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – v. 124. – p. 2240–2249.
7. Improved understanding of in-situ polymerization of zinc dimethacrylate: The solid bulk polymerization / Z. Wei [and others] // Journal Polymer. – 2012. – v. 53. – p. 1409–1417.
8. A study on the crosslink network evolution of nitrile butadiene rubber reinforced by in situ zinc dimethacrylate / C. H. Xu [and others] // Journal Polymer Composites. – 2011. – v. 32. – p. 2084–2092.
9. Lu Y.L. Study on mechanical properties of elastomers reinforced by zinc dimethacrylate / Y.L. Lu, L. Liu, M. Tian // Journal European Polymer. – 2005. – v. 41. – p. 589–598.
10. Lu Y. The morphology of zinc dimethacrylate reinforced elastomers investigated by SEM and TEM / Y. Lu, L. Liu, C. Yang // Journal European Polymer. – 2005. – v. 41. – p. 577–588.
11. Chen Y. Study of Viscoelastic Properties of EPDM Filled with Zinc Dimethacrylate Prepared In Situ by Using a Rubber Process Analyzer / Y. Chen, Y. Wang, C. Xu // Journal of Macromolecular Science. – 2012. – v. 51, ed. 10. – p. 1921–1933.
12. PP/EPDM based dynamically vulcanized thermoplastic olefin with zinc dimethacrylate: preparation, rheology, morphology, crystallization and mechanical properties/ Y. Chen [and others] // Journal Polymer Testing. – 2012. – v. 31. – p. 728–736.
13. Temperature Dependence of the Mechanical Properties and the Inner Structures of Natural Rubber Reinforced by In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate / C. Xu [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – v. 128. – p. 2350–2357.
14. Peng Z.L. Reinforcement of EPDM by in situ prepared zinc dimethacrylate / Z.L. Peng, X. Liang, Y.X. Zhang // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – v. 84. – p. 1339–1345.
15. Infrared study on in-situ polymerization of zinc dimethacrylate in poly(a-octylene-co-ethylene) elastomer / Y.L. Lu [and others] // Journal Polymer International. – 2004. – v. 53. – p. 802–808.
16. Improved mechanical properties and special reinforcement mechanism of natural rubber reinforced by in situ polymerization of zinc dimethacrylate / Y. Nie [and others] // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – v. 116, ed. 2. – p. 920–928.
17. Costin R. New metallic coagents for curing elastomers / R. Costin, R. Ekwall, W. Nagel // Journal Rubber Chemistry and Technology. – 1991. – v. 64. – p. 152–161.
18. Costin R. Metallic coagent for curing elastomers / R. Costin, R. Ekwall, W. Nagel // Journal Rubber World. – 1992. – v. 204. – p. 27–30.
19. Klingender R. C. Metallic high-strength compound of highly saturated nitrile and its applications / R.C. Klingender, M. Oyama, Y. Satio // Journal Rubber World. – 1990. – v. 202. – p. 26–31.
20. Nie Y. Strain-induced crystallization of natural rubber/zinc dimethacrylate composites studied using synchrotron X-ray diffraction and molecular simulation / Y. Nie // Journal of Polymer Research. – 2015. – v. 22, ed. 1. – p. 1–10.
21. In Situ Reactive Compatibilization and Reinforcement of Peroxide Dynamically Vulcanized Polypropylene/ Ethylene-Propylene-Diene Monomer TPV by Zinc Dimethacrylate / L. Cao [and others] // Journal Polymer Composites. – 2013. – v. 34. – p. 1357–1366.
22. In Situ Reactive Compatibilization of Polypropylene/Ethylene– Propylene–Diene Monomer Thermoplastic Vulcanizate by Zinc Dimethacrylate via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization / Y. Chen [and others] // Journal of Physical Chemistry. – 2013. – v. 117. – p. 10619–10628.
23. Zinc Dimethacrylate-Reinforced Thermoplastic Vulcanizates Based on Chlorinated Polyethylene Rubber/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer / L. Wang [and others] // Journal of Macromolecular Science, Part B. – 2013. – v. 52. – p. 178–189.
24. Xu C. In Situ Reactive Compatibilized Polypropylene/Nitrile Butadiene Rubber Blends by Zinc Dimethacrylate: Preparation, Structure, and Properties / C. Xu, L. Fang, Y. Chen // Journal Polymer Engineering and Science. – 2014. – v. 54. – p. 2321–2331.
25. Kaang S. Effects of blend composition and mixing method on mechanical and morphological properties of zinc dimethacrylate-reinforced acrylonitrile-butadiene copolymer nano-composites / S. Kaang, W. Jin, M.A. Kader, // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. – v. 43. – p. 1517–1538.
26. Vaniev M.A. Kauchuki dlya izgotovleniya rezinotekhnicheskikh izdelij s povyshennym resursom rabotosposobnosti: uchebnoe posobie / M.A. Vaniev, N.V. Sidorenko, D.V. Demidov, Yu.V. Solov'yeva; VolgGTU. – Volgograd, 2013. – P. 72.

27. Assortiment i svoystva kauchukov [Elektronnyy resurs]: katalog produktsii firmy Zeon. - Rezhim dostupa: <http://www.zeonchemicals.com>
28. Tekhnicheskaya informatsiya o GBNK marki Therban [Elektronnyy resurs]: katalog produktsii firmy Therban. - Rezhim dostupa <http://therban.com/en/technical-information>.
29. Chen Y. A study on stress-softening of nitrile butadiene rubber reinforced by in situ zinc dimethacrylate / Y. Chen, C. Xu, Y. Wang // Journal of Reinforced Plastics and Composites. - 2012. - v. 31. - p. 705-716.
30. Wrana C. Therban. The High Performance Elastomer for the New Millennium / C. Wrana, K. Reinartz H.R. Winkelbach // Journal of Macromolecular Science. - 2001. - v. 286. - p. 657-662.
31. Study on wear, cutting and chipping behaviors of hydrogenated nitrile butadiene rubber reinforced by carbon black and in-situ prepared zinc dimethacrylate / Z. Wei [and others] // Journal of Applied Polymer Science. - 2012. - v. 124. - p. 4564-4571.
32. Ikeda T. Simulation of the in situ copolymerization of zinc methacrylate and ethyl acrylate in 2-(N-ethylperfluorooctanesulphonamido) hydrogenated nitrile-butadiene rubber / T. Ikeda, B. Yamada // Journal Polymer International. - 1999. - v. 48. - p. 367-372.
33. Effects of carbon black on the properties of HNBR reinforced by in-situ prepared ZDMA / X.B. Zhao [and others] // Journal Polymer-Plastics Technology and Engineering. - 2011. - v. 50. - p. 1507-1510.
34. Structure, morphology, and properties of HNBR filled with N550, SiO<sub>2</sub>, ZDMA, and two of three kinds of fillers / Q. Li [and others] // Journal of Applied Polymer Science. - 2010. - v. 117. - p. 421-427.
35. Sandalov, S.I. Razrabotka termoagressivostoykikh rezin na osnove kombinatsiy butadien-nitril'nykh kauchukov dlya uplotnitel'nykh elementov pakerov: dis. kand. tekhn. nauk: 05.17.06 / Sandalov Sergey Ivanovich. - Cheboksary, 2014. - p. 202.

*N. S. Mal'ceva<sup>1</sup>, M. A. Vaniev<sup>1</sup>, D. V. Demidov<sup>1</sup>,  
M. I. Ushakov<sup>1</sup>, A. V. Dahno<sup>2</sup>, I. A. Novakov<sup>1</sup>*

### MODERN STATE OF RESEARCHES IN THE FIELD OF CREATION OF RUBBERS MODIFIED BY ZINC DIMETHACRYLATE

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University

<sup>2</sup> Volzhsky scientific and technical complex (branch) Volgograd State Technical University

**Abstract.** In the review there were analyzed foreign and domestic publications devoted to the investigations on rubber and thermoplastic elastomer modification by metal methacrylates, mainly zinc dimethacrylate. There is accentuated information on rubber modification based on butadiene-nitrile rubber and its hydrogenated analogue. The main technical effect of zinc dimethacrylate usage is the increasing of hardness, strength, wear resistance and tear resistance of cured rubbers without using highly dispersed grades of technical carbon and colloidal silica acid in the compound (or at a significant reduction in dosage).

**Keywords:** (meth) acrylates of metals, rubber modification, zinc dimethacrylate, reinforcement of elastomers, interpenetrating polymer networks, physical and mechanical properties.

УДК 547-304.7+542.973

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

### ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРИЛОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Представлен обзор применения различных металлических катализаторов в реакции гидрирования нитрилов водородом, влияние структуры и природы катализатора и носителей, применения промоторов, способов приготовления катализаторов и параметров ведения реакции, а также структуры исходного нитрила.

**Ключевые слова:** катализ, металлические катализаторы, нитрилы, амины, гидрирование нитрилов.

#### Введение

Гидрирование нитрилов – один из промышленных способов получения аминов различного строения, применяемых в фармакологической, текстильной, сельскохозяйственной промышленности и в производстве полимерных материалов. Так, гидрированием нитрилов дикарбоновых кислот производят диамины, используе-

мые в производстве полиамидов [1]. N,N,N',N'-тетраметилгексаметилендиамин, используемый как катализатор в производстве полиуретанов и отвердитель для эпоксидных смол, может быть получен гидрированием адиподинитрила в присутствии диметиламина [1].

Промышленные способы гидрирования имеют ряд недостатков, такие как дезактивация

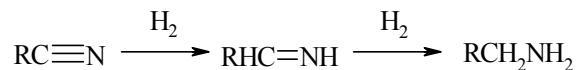
катализатора, необходимость применения избыточного давления и высоких температур. Поэтому в настоящее время множество публикаций посвящено усовершенствованию проведения процесса, в частности, путем разработки новых катализаторов.

Целью данного обзора является рассмотрение существующих методов гидрирования нитрилов в присутствии гетерогенных металлических катализаторов, описанных в научной периодической и патентной литературе.

Гидрированием нитрилов можно получать первичные, вторичные и третичные амины в зависимости от природы катализатора, строения

и свойств исходных нитрилов, а также параметров ведения процесса.

Образование первичных, вторичных и третичных аминов проходит через иминовый интермедиат по схеме, предложенной von Braun и др. [1–4]:



где R=Alk, Ar.

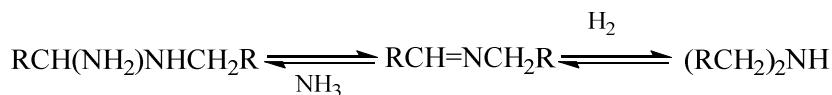
Присоединение первичного амина к иминовому интермедиату дает продукт, который далее посредством гидрогенолиза превращается во вторичный амин:



В случае гетерогенного катализа вопрос о том, какая часть этой реакции присоединения протекает на поверхности катализатора, остается открытым.

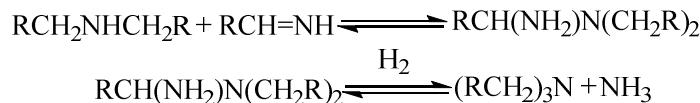
Предполагается, что продукт присоединения

может подвергаться элиминированию аммиака, образуя соответствующее основание Шиффа, которое далее гидрируется. Если промежуточный имин стерически затруднен, то основным продуктом восстановления будет вторичный амин [3]:

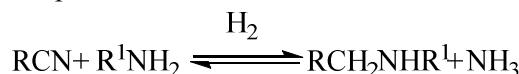


Третичные амины могут образовываться аналогичным образом посредством присоединения

вторичного амина к имину с последующим гидрогенолизом:



Восстановление нитрила в присутствии амина, отличного радикалом от продукта восстановления, является способом синтеза несимметричных аминов:



Гетерогенные металлические катализаторы наиболее часто применяются в промышленных процессах гидрирования нитрилов. Используемый в основе катализатора металл – это один из важнейших факторов определяющих селективность реакции. С целью увеличения селективности, активности и механической прочности для процессов непрерывного гидрирования металлические катализаторы часто модифицируются различными добавками [1–3].

С препаративной точки зрения селективное гидрирование нитрилов представляет интерес, по большей части, для получения первичных

аминов. Если расположить согласно представленным в литературе данным металлические катализаторы в порядке увеличения выходов вторичных и третичных аминов, то порядок будет следующий: Co < Ni < Ru < Cu < Rh < Pd < Pt [5, 6]. Поэтому для получения первичных аминов чаще всего используют катализаторы, содержащие Co, Ni и Ru. Медные и родиевые катализаторы используются в основном для получения вторичных аминов, тогда как третичные могут быть получены с высокой селективностью на Pt и Pd. Гидрирование нитрилов при катализе нанесенными платиновыми металлами широко распространено в связи с их высокой активностью.

## 1. Катализаторы на основе никеля и кобальта

Никелевые и кобальтовые катализаторы относятся к числу наиболее подробно описанных и используемых в этой области. Их свойства

относительно сходны, они применяются, в основном, для получения первичных аминов из нитрилов высших жирных и ароматических кислот, таких как гексаметилендиамин, дипропилентриамин, алкилпропилендиамины, ксилилендиамины и др. Никель и кобальт могут быть использованы в реакции гидрирования нитрилов непосредственно, без носителя и добавок. Часто применяются скелетные катализаторы – никель Ренея [7–12] и кобальт Ренея [8–18]. Кобальт Ренея, как правило, является более селективным в отношении первичных аминов, чем никель Ренея.

Синтез никелевых и кобальтовых катализаторов проводят также термическим разложением формиатов кобальта (II) и никеля (II) либо в токе водорода (азота) [8], либо непосредственно в реакционной смеси [19]. Кобальтовый катализатор, дающий высокую селективность в отношении первичного амина, синтезирован восстановлением  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [20] или его смеси с оксидом кальция [21, 22]. Кобальтовый катализатор, модифицированный добавлением марганцевой и фосфорной кислот также показывает высокую селективность в отношении первичного амина [23]. Серебро [24], цирконий [25] и свинец [26] рекомендуются в качестве промоторов, которые увеличивают селективность кобальта в отношении первичного амина; палладий оказывает аналогичное действие на никель [27].

Было описано также большое число катализаторов, содержащих кобальт и никель, нанесенные на различные носители, которые предполагается использовать для селективного гидрирования нитрилов. Были разработаны и изучены катализаторы, представляющие собой кобальт [28] и никель [29] на оксиде алюминия, кобальт [30] и никель [31, 32] на оксиде кремния,

кобальт [33] и никель [34] на оксиде бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ , кобальт с оксидом магния на кизельгуре [35], никель на оксиде хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [36]. В подходящих реакционных условиях (удаление  $\text{NH}_3$  из зоны реакции) никелевые катализаторы также пригодны для получения вторичных аминов [37].

В настоящее время стало актуальным использование наноструктурированных носителей в качестве подложки металлических катализаторов. Так, в работе [38] был изучен никелевый катализатор, нанесенный на углеродный наноструктурированный носитель. Этот носитель представляет собой сферические агломераты и имеет большую площадь поверхности. Авторами были исследованы также углеродные наносфера, модифицированные азотсодержащими соединениями, с целью обнаружения влияния смещения электронной плотности на распределение и размер частиц металла, а также на активность и селективность такого типа катализаторов в реакции гидрирования нитрилов. Три образца никелевых катализаторов, нанесенных на модифицированные азотсодержащими соединениями углеродные носители, были исследованы в реакции газофазного гидрирования *n*-бутиронитрила при атмосферном давлении и 220 °C. Носители были приготовлены при помощи пиролиза бензола  $\text{CNS}_\text{B}$  (рис. 1, *a*), анилина  $\text{CNS}_\text{A}$  (рис. 1, *б*) и нитробензола  $\text{CNS}_\text{H}$  (рис. 1, *в*). Изучение поверхностных свойств и структуры катализатора показало, что размер частиц металла зависел от типа модификации углеродного носителя: наибольшее содержание азота в форме четвертичных оснований, полученных при пиролизе, давало большую агломерацию частиц, напротив, на чисто углеродном носителе частицы имели более тонкое распределение.

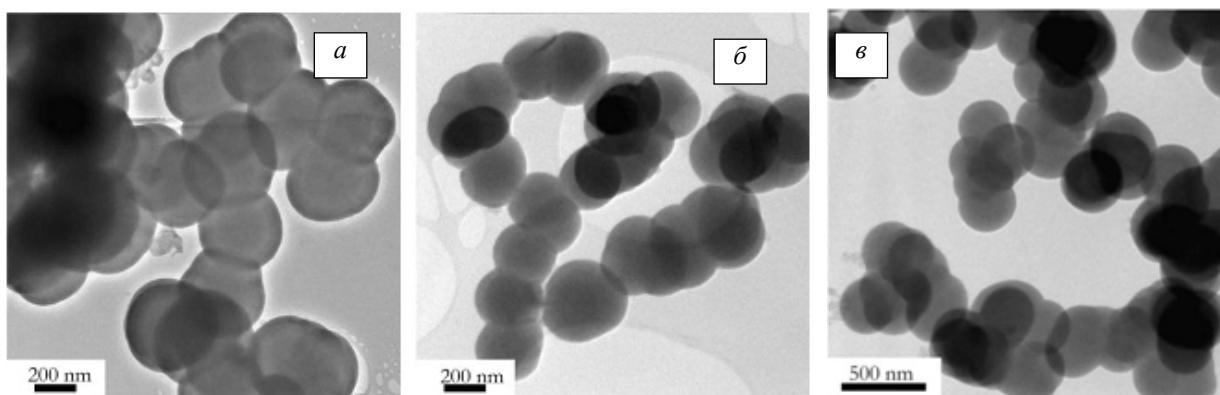


Рис. 1. Изображения СЭМ носителей, приготовленных методом пиролиза бензола  $\text{CNS}_\text{B}$  (*a*), анилина  $\text{CNS}_\text{A}$  (*б*), нитробензола  $\text{CNS}_\text{H}$  (*в*)

Активность катализаторов увеличивалась в ряду  $\text{Ni/CNS}_\text{B} < \text{Ni/CNS}_\text{A} < \text{Ni/CNS}_\text{H}$ , что говорит о влиянии величин электронной плотности на протекание структурно зависимой реакции: чем больше электронная плотность металлического агломерата (размер частиц), тем меньше сила адсорбции *n*-бутиронитрила за счет отталкивания электронной пары азота цианогруппы.

Наблюдалась дезактивация катализаторов всех типов (рис. 2), что, как объясняют авторы, является следствием сильной сорбции продуктов гидрирования нитрилов на поверхности металла, закрывающих доступ к активным центрам, либо закоксовыванием поверхности в результате разложения реагента и продуктов.

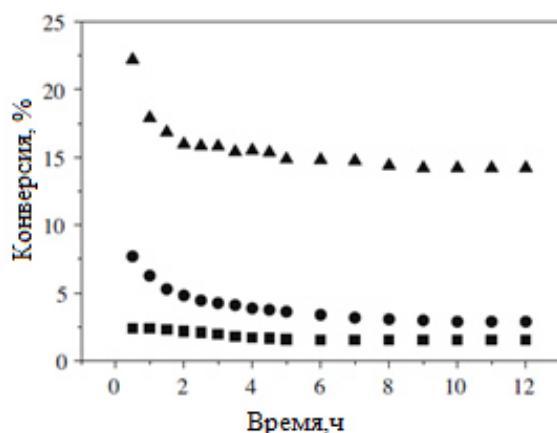


Рис. 2. Зависимость конверсии *n*-бутиронитрила от времени работы катализатора для (■)  $\text{Ni/CNS}_\text{B}$ , (●)  $\text{Ni/CNS}_\text{A}$  и (▲)  $\text{Ni/CNS}_\text{H}$

Катализаторы такого типа не обладают кислотными свойствами, что и оказало влияние на селективность реакции гидрирования *n*-бутиронитрила: основной продукт бутиламин (продукты реакции конденсации были обнаружены в малых количествах). Такой вывод

о влиянии кислотных/основных свойств подложки на селективность в реакции гидрирования нитрилов согласуется и с ранее проведенными исследованиями [1–4].

Исследования [39] на ином типе катализатора привели авторов к аналогичным выводам. Так, авторами был исследован процесс гидрирования ацетонитрила при атмосферном давлении и температурах 105–145 °С в присутствии нанесенных никелевых катализаторов, где в качестве подложки использовали слоистые структуры на основе фосфата олова, содержащие оксид алюминия либо оксиды алюминия и галлия (табл. 1). С целью изучения влияния кислотно-основных свойств носителя на селективность изучаемой реакции катализаторы были модифицированы введением ионов калия. Анализ свойств катализатора и его структуры показал, что введение ионов калия уменьшает общую кислотность подложки, но однозначно сделать вывод о том, влияет ли данный параметр на селективность реакции, остается открытым. На основании полученных данных авторы делают выводы в первую очередь о том, что увеличение основных свойств способствует укрупнению частиц никеля, что в свою очередь увеличивает электронную плотность металлического центра, а, значит, оказывает влияние на процесс адсорбции/десорбции ацетонитрила и продуктов его гидрирования с поверхности катализатора. В отношении селективности модификация подложки не оказывает заметного ее изменения в отношении образования основного продукта гидрирования ацетонитрила – этиламина. В реакционной смеси также обнаружен побочный продукт – диэтиламин. Все исследуемые катализаторы необратимо дезактивировались за короткое время (рис. 3).

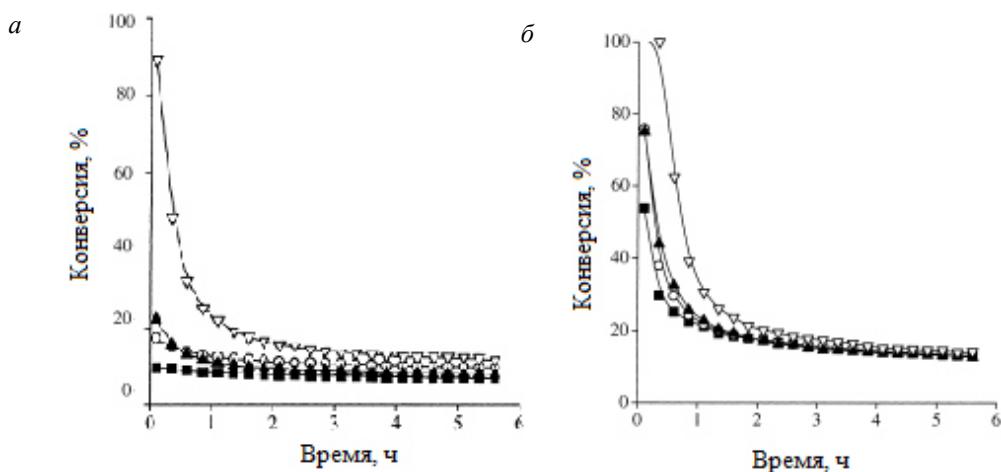


Рис. 3. Зависимость конверсии от времени работы катализаторов для GaAl-SnP (а) и Al-SnP (б): 10% Ni (■), 15% Ni (○), 20% Ni (▲) и 20% Ni на K-промотированных носителях

**Каталитические свойства нанесенных никелевых катализаторов  
в реакции гидрирования ацетонитрила при 398 К**

Таблица 1

Катализатор	Скорость (ммоль·г <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> )	Конверсия, %	Селективность		
			EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH	(Et) <sub>3</sub> N
Al-Ni(10 %)	13,3	53,9	54,2	44,0	1,8
Al-Ni(15 %)	19,3	75,9	59,9	39,6	0,5
Al-Ni(20 %)	18,9	75,1	63,2	36,0	0,8
AlK-Ni(20 %)	25,5	100	66,9	33,1	0,0
GaAl-Ni(10 %)	2,5	9,8	55,6	41,6	2,8
GaAl-Ni(15 %)	4,4	17,5	58,0	40,3	1,7
GaAl-Ni(20 %)	7,8	31,7	65,0	34,4	0,6
GaAlK-Ni(20 %)	22,0	89,3	65,2	34,4	0,4

Мезопористые структуры на основе диоксида кремния, модифицированного цирконием, были исследованы в качестве носителя никелевого катализатора авторами [40] в реакции гидрирования ацетонитрила в газовой фазе при атмосферном давлении и 135 °С (табл. 2). Этот тип носителя имеет выраженные кислотные свойства, что, как утверждают авторы, смещает селективность реакции гидрирования в сторону образования вторичного и третичного амина. Также выдвинуто предположение о том, что реакция идет по бифункциональному механизму: гидрирование ацетонитрила до этиламина проходит на металлических центрах катализатора, а реакция конденсации – на кислых центрах подложки, которое было предложено авторами ранее [1–4]. Стоит отметить, что дисперсия частиц и содержание никеля, которые в свою очередь зависят от способа синтеза, также оказывали влияние на активность и селективность катализатора. В общем случае на таком типе катализаторов максимальная конверсия нитрила достигала 31 %, а селективность в отношении первичного амина – 67 %. Катализаторы дезактивировались в течение 2 ч, но с возможностью регенерации в токе водорода и дальнейшей работой регенерированного ка-

тилизатора в течение более чем 30 ч (рис. 4, 5).

Исследование влияния носителя на каталитическую активность и селективность нанесенных никелевых катализаторов в реакции гидрирования нитрилов проводилось в работе [41]. В качестве носителей были выбраны Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, а в качестве модельных нитрилов были выбраны ацетонитрил и бензонитрил, их гидрирование проводилось при 170 и 230 °С и атмосферном давлении. На таком типе катализаторов основным продуктом гидрирования как для бензонитрила, так и для ацетонитрила был соответствующий первичный амин с селективностью 100 %. Каталитическая активность в зависимости от природы используемого носителя уменьшалась в ряду Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>SiO<sub>2</sub>, конверсия бензонитрила составила 5 %, ацетонитрила – 15 %. Авторы предполагают, что основные факторы, влияющие на активность катализатора, – это дисперсия частиц металла, их размер и геометрия, где в свою очередь определяющую роль в изменении перечисленных критериев играет носитель. По полученным авторами результатам, селективность не зависела от кислотно-основных свойств катализатора, а также от изменения структурных характеристик катализатора.

**Каталитические свойства нанесенных никелевых катализаторов  
в реакции гидрирования ацетонитрила при 408 К**

Таблица 2

Катализатор	Скорость (моль г <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup> )	Конверсия, %	Селективность, %			
			EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH	(Et) <sub>3</sub> N	EtN=CHCH <sub>2</sub>
SiZr-Niex	119,8	30,8	59,8	30,6	1,6	8,0
SiZr-4Ni	123,5	12,2	36,5	37,5	13,0	13,0
SiZr-9Ni	122,6	12,9	39,6	39,4	4,7	16,3
SiZr-18Ni	121,3	13,5	62,0	27,8	0,0	10,2
SiZr-26Ni	121,2	15,9	67,0	25,3	0,0	7,6

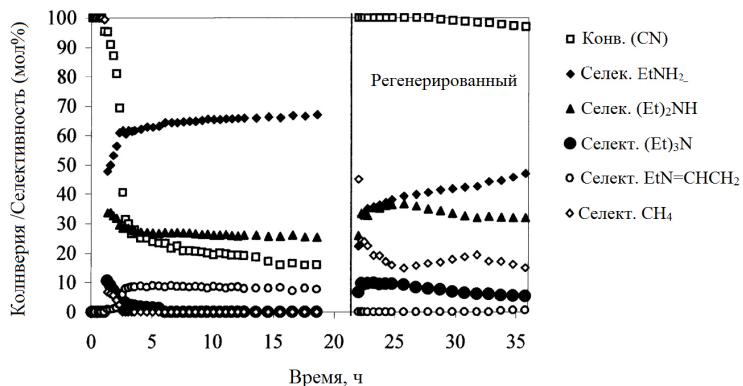


Рис. 4. Значение конверсии и селективности в газофазном гидрировании ацетонитрила при 408 К на SiZr-26Ni

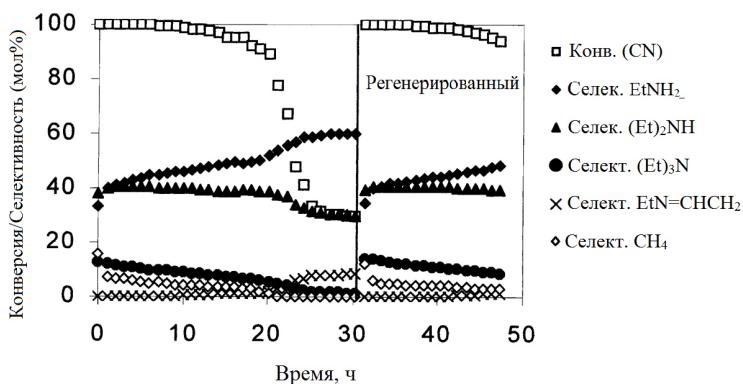


Рис. 5. Значение конверсии и селективности в газофазном гидрировании ацетонитрила при 408 К на SiZr-Niex

В статье [42] проведено исследование серии никелевых катализаторов на выявление факторов, влияющих на их активность и селективность в реакции гидрирования нитрилов. Процесс гидрирования проводили при атмосферном давлении и 70 °C, где в качестве модельного реагента был ацетонитрил. В качестве носителей использовали MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> и UO<sub>2</sub>.

Было установлено, что на всех типах исследуемых катализаторов, за исключением Ni/TiO<sub>2</sub> (где основной продукт – триэтиламин) основным продуктом является этиламин. Для никелевой черни, Ni/MgO, Ni/ThO<sub>2</sub> и Ni/UO<sub>2</sub> селективность в отношении этиламина >80 мол. %, тогда для Ni/TiO<sub>2</sub> <20 мол. %. Все носители увеличивали

катализическую активность единицы площади поверхности никеля по сравнению с никелевой чернью. Авторы утверждают, что реакция гидрирования ацетонитрила в этиламин проходит на активных центрах поверхности металлической частицы, тогда как реакция конденсации – на кислых центрах носителя. Также было установлено, что каталитическая активность не зависит от дисперсии частиц никеля, но зависит от свойств катализатора на границе металл–носитель.

Газофазное гидрирование ацетонитрила проводили при атмосферном давлении, в температурном интервале от 80–180 °C [43]. В качестве катализатора использовали гидроталькитовые структуры с различным содержанием Ni/Al/Mg (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав гидроталькитовых структур H1, H2, H3

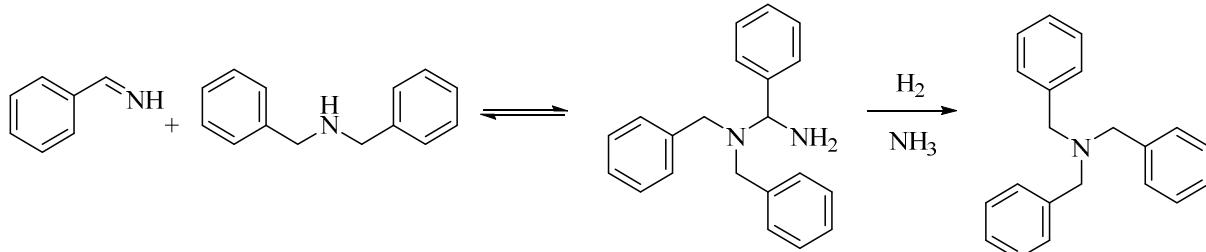
Образец	Химический состав, %					Формула образца
	Ni	Mg	Al	C	N	
H1	39,05	-	6,70	1,17	3,29	Ni <sub>2,82</sub> Al <sub>1</sub> (OH) <sub>7,64</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,09</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,82</sub> ·2,24H <sub>2</sub> O
H2	27,67	3,33	8,89	1,71	3,07	Mg <sub>0,42</sub> Ni <sub>1,43</sub> Al <sub>1</sub> (OH) <sub>5,7</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,19</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,62</sub> ·2,25H <sub>2</sub> O
H3	24,51	10,31	7,42	1,65	-	Mg <sub>1,56</sub> Ni <sub>1,52</sub> Al <sub>1</sub> (OH) <sub>8,16</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,5</sub> ·2,15H <sub>2</sub> O

Высокие конверсию и селективность относительно первичного амина показал образец Н2; Н1 образец, не содержащий магния, меньшую катализическую активность, а образец Н3, с большим содержание магния, чем Н2, имел низкие показатели и по селективности и по конверсии (<20 %).

Было проведено исследование влияния природы носителя нанесенного никелевого катализатора на селективность и конверсию нитрилов в работах [44, 45]. В качестве носителя использовали алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2. Проведено гидрирование алифатических нитрилов C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> [44] и бензонитрила при

атмосферном давлении и температурах 120–260 °C [45]. При гидрировании алифатических нитрилов преимущественно образуются вторичные амины с выходом до 90 %; в случае бензонитрила – образуется сложная смесь продуктов, в том числе продукт гидрогенолиза – толуол, и продукты конденсации – вторичный и третичные амины, а также первичный амин, с различной селективностью относительно температурного режима проведения реакции.

Интересным фактом является образование трибензиламина, образование которого происходит по схеме:



## 2. Катализаторы на основе благородных металлов

Известно из литературы, что катализаторы на основе родия являются селективными в отношении вторичных аминов [5, 46–48], тогда как третичные амины образуются с высокими выходами на платиновых и палладиевых катализаторах [5, 46, 48]. Родий служит также селективным катализатором гидрирования динитрилов в аминонитрилы [49].

Иные значения по селективности и конверсии реакции гидрирования нитрилов получены на палладиевом катализаторе [50]. Так, изучение реакции гидрирования нитрилов проводили на примере ацетонитрила с использованием нанесенных палладиевых катализаторов и палладиевой черни при 120 и 170 °C и атмосферном давлении. В качестве носителей использовали: ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(табл. 4). По данным работы, наибольшую активность имели палладиевые катализаторы, нанесенные на ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и палладиевая чернь, где основными продуктами были диэтиламин (селективность 48–25 %), и триэтиламин (селективность 71–34 %), а конверсия на Pd/ZnO, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не превышала 10 % и основными продуктами были этиламин (с селективностью 17–99 %) и диэтиламин (с селективностью 1–48 %). При изучении структуры и поверхности данных палладиевых катализаторов при восстановлении, было обнаружено, что на трех из них образуются не моно-металлические частицы палладия Pd, а биметаллические частицы, а именно для образцов: Pd/ZnO – PdZn частицы, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – PdGa частицы, Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – PdIn частицы, что, как объясняют авторы, и оказывает заметное влияние на активность и селективность катализатора.

Таблица 4

Результаты газофазного гидрирования ацетонитрила на различных типах палладиевых катализаторах (содерж. Pd - 10 %)

Катализатор	t = 120 °C				t = 170 °C			
	Конверсия, %	Селективность, %			Конверсия, %	Селективность, %		
		EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH	(Et) <sub>3</sub> N		EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH	(Et) <sub>3</sub> N
Pd/ZnO	1,3	–	–	–	6,6	99,0	1,0	0
Pd/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	5,3	51,9	48,1	0
Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,3	6,1	24,5	69,4	46,0	17,3	48,2	34,5
Pd/SiO <sub>2</sub>	98,0	4,3	16,7	79,0	99,9	9,7	45,1	45,2

Окончание табл. 4

Катализатор	t=120 °C			t = 170 °C				
	Конвер- сия, %	Селективность, %		Конвер- сия, %	Селективность, %			
		EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH		(Et) <sub>3</sub> N	(Et) <sub>3</sub> N		
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,5	0,6	8,3	91,1	90,0	2,7	28,9	68,4
Pd/MgO	90,0	1,9	7,1	91,0	99,6	6,8	34,6	58,6
Pd/ZrO <sub>2</sub>	98,9	6,1	15,0	78,9	97,8	14,7	42,2	43,0
Pd/CeO <sub>2</sub>	78,8	4,4	11,5	84,2	92,0	12,3	35,6	52,1
Pd чернь	70,9	0,8	5,0	94,2	96,1	3,7	25,4	71,0

Авторами также проведена модификация катализаторов Pd/ZnO, Pd/Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диоксидом церия CeO<sub>2</sub>, что как показало исследование (табл. 5), значительно увеличило конверсию ацетонитрила (24–48 %), а селективность в отношение первичного амина достигала 63–97 %. Согласно данному исследованию, CeO<sub>2</sub> способствует образованию биметаллических частиц, при этом на модифицированных катали-

заторах монометаллических частиц Pd практически не было обнаружено. Для изучения влияния модификатора, произведена серия опытов на Pd/ZnO/SiO<sub>2</sub>, где выводы подтвердились, ввиду того, что активность такого катализатора была ниже, а основным продуктом гидрирования нитрила был триэтиламин (с селективностью 70 %), кроме того, при изучении поверхности катализатора частиц PdZn обнаружено не было.

Таблица 5

**Результаты газофазного гидрирования ацетонитрила  
на модифицированных CeO<sub>2</sub> палладиевых катализаторах**

Катализатор	при 120 °C			при 170 °C				
	Конверсия, %	Селективность, %		Конверсия, %	Селективность, %			
		EtNH <sub>2</sub>	(Et) <sub>2</sub> NH		(Et) <sub>3</sub> N	(Et) <sub>3</sub> N		
Pd/ZnO/CeO <sub>2</sub>	3,3	60,2	30,7	9,1	489	96,9	3,1	0
Pd/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	7,2	32,3	39,4	28,3	26,8	45,9	44,3	9,8
Pd/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	6,7	28,2	22,4	49,4	24,4	62,9	35,7	1,5
Pd/ZnO/SiO <sub>2</sub>	4,8	2,7	10,4	86,9	12,5	4,4	25,7	69,9
Pd/ZnO	–	–	–	–	6,6	99,0	1,0	0
Pd/Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	–	5,3	51,9	48,1	0

Авторы отмечают, что кислотно-основные свойства носителя, а также размер частиц палладия не влияют на активность и селективность катализатора.

С целью выявить и разграничить влияние носителя на активность и селективность нанесенного палладиевого катализатора в реакции гидрирования нитрилов проведено исследование в работе [51]. Процесс гидрирования проведен в газовой фазе при 200 °C, атмосферном давлении в присутствии Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/C катализаторов, где в качестве объекта гидрирования выбран *n*-бутиронитрил (табл. 6). Для определения эффектов, оказываемых носителем на активность и селективность катализатора, гидрирование проводили на образцах Pd+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (механическая смесь), Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отдельно на

Pd и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Изучение поверхностных свойств образцов показало, что влияние носителя проявляется как эффект спилловера (англ. *spillover* – перетекание), когда осуществляется перенос молекул, адсорбированных на палладии, на носитель. Так, на Pd образовывались только первичный и вторичные амины, тогда как на образце Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реализовывалась реакция конденсации с образованием третичного амина, т. е. реакция с образованием третичного амина на Pd, осуществляется под влиянием носителя. Также немаловажным остается факт, что кислотно-основные свойства носителя влияют на селективность и активность катализатора. Была количественно определена кислотность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и активированного угля, где более кислым носителем оказался уголь.

Значительная поверхностная кислотность Pd/C благоприятствует активации нитрила или амина, тем самым увеличивая скорость реакции. Основной продукт на таком катализаторе – трибутиламин, а побочный дибутиламин, что согласуется с выводами о влиянии кислотно-основных свойств носителя (более кислый носитель будет благоприятствовать протекания реакции конденсации).

Таблица 6

**Результаты гидрирования бутиронитрила на нанесенных палладиевых катализаторах при 473 К и атмосферном давлении**

Катализатор	Скорость (моль $\text{g}^{-1}\text{c}^{-1}$ )	Селективность, %		
		$\text{BuNH}_2$	$(\text{Bu})_2\text{NH}$	$(\text{Bu})_3\text{N}$
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	110	0	84	16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	–	–	–	–
Pd	1,7	55	45	0
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2,5	43	52	5
Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Al}_2\text{O}_3$	112	0	82	18
Pd/C	183	0	30	70

На нанесенных палладиевых катализаторах в реакции гидрирования бензонитрила при атмосферном давлении и 80 °C основным продуктом был бензиламин – при катализе Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а при катализе Pd/C основной продукт, образованный по реакции гидрогенолиза – толуол [52]. Такое различие в селективности, как предполагают авторы, связано с электронными свойствами палладиевых частиц, а именно влиянием носителя на распределение электронной плотности металлической частицы.

Восстановление нитрила до первичного амина идет по нуклеофильному механизму, где водород (как слабый нуклеофил) атакует активированную  $-\text{C}\equiv\text{N}$  связь с образованием имина ( $-\text{CH}=\text{NH}$ ), с дальнейшим гидрированием до амина ( $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ). Авторами предложено несколько режимов адсорбции (рис. 6). Так для катализатора Pd/C (рис. 6, a), где носитель оттягивает электронную плотность на себя, а поверхность частиц палладия оказывается положительно заряженной, взаимодействие нитрильной группы с поверхностью частицы Pd осуществляется посредством неподеленной пары электронов азота и электронодефицитным  $\text{Pd}^{\delta+}$  в перпендикулярной ориентации, где адсорбированный нитрил подвергается атаке поверхностным диссоциированным водородом с расщеплением C-N с образованием толуола.

Для Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора (рис 6, б), носитель оказывает противоположный эффект – поверхность частиц Pd имеет частичный отрицательный заряд ( $\text{Pd}^{\delta-}$ ), который способствует взаимодействию с поляризованным углеродом ( $\text{C}^{\delta+}$ ) нитрильной группы посредством боковой адсорбции, ввиду отталкивания  $\text{Pd}^{\delta-}$  неподеленной парой электронов азота. Гидрирование связи нитрильной группы  $-\text{C}\equiv\text{N}$  до насыщенного амина –  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  снижает полярность углерода, ослабляя адсорбцию, в результате чего первичный амин десорбируется, не вступая в реакцию конденсации и не подвергаясь гидрогенолизу.

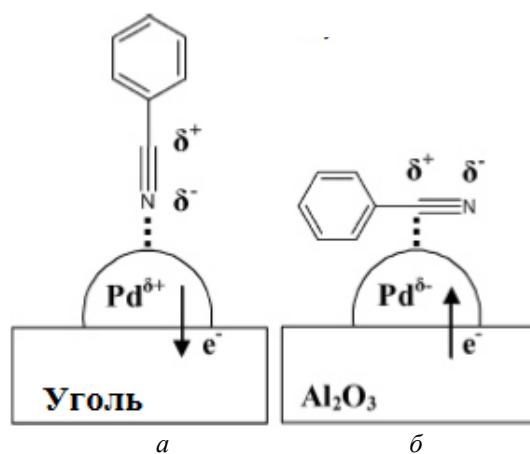


Рис. 6. Механизм адсорбции нитрилов на поверхности катализатора Pd/C (a) и Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (б)

Также влияние носителя на катализическую активность и селективность нанесенных палладиевых катализаторов в реакции гидрирования нитрилов было исследовано в работе [53]. В качестве носителей использовали мезопористые кремниевые структуры, а также изучалась их модификация цирконием. В качестве прекурсоров Pt и Pt-Pd частиц использовали их соли или органометаллические комплексы. Гидрирование проводили при атмосферном давлении и температурах 135 и 175 °C, в качестве модельного объекта выбран ацетонитрил. Основные продукты на таких типах катализаторов – диэтиламин и триэтиламин (табл. 7, 8).

Структурный анализ показал большую дисперсию частиц металлов в катализаторах, где качестве прекурсоров в их синтезе использовали органометаллические комплексы. Такие катализаторы по сравнению с другими образцами имели сравнительно одинаковую активность, но были более селективны в отношении образования третичного амина.

Таблица 7

Pd-Pt катализаторы используемые в реакции гидрирования ацетонитрила

Катализатор	Прекурсор	Носитель	Металл (% масс.)
1PtSi	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MCMSi	1
0,5PtSiZr	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiZr-5	0,5
1PtSiZr	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiZr-5	1
2PtSiZr	[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SiZr-5	2
1PdPtSiZr	PdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	SiZr-5	1
2PdPtSiZr	PdCl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> ·6H <sub>2</sub> O	SiZr-5	2
1PdPtSiZr - B	[PdPtCl <sub>2</sub> (μ-dppm) <sub>2</sub> ]	SiZr-5	1
2PdPtSiZr - B	[PdPtCl <sub>2</sub> (μ-dppm) <sub>2</sub> ]	SiZr-5	2

dppm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPH<sub>2</sub>

Таблица 8

Результаты гидрирования ацетонитрила на биметаллических катализаторах

Катализатор	Конверсия, %	Селективность, %		
		(Et) <sub>3</sub> NH	(Et) <sub>3</sub> N	CH <sub>4</sub>
1PdPtSiZr	35,5	17,7	64,1	18,2
2PdPtSiZr	49,1	20,6	65,9	13,6
1PdPtSiZr-B	44,4	0	84,9	15,1
2PdPtSiZr-B	33,1	0	100	0

### 3. Катализаторы на основе других металлов

Медные катализаторы менее подробно описаны в литературе по причине того, что симметричные вторичные амины, получаемые при гидрировании на нанесенных медных катализаторах, используются в ограниченных количествах, например, для производства катион-активных ПАВ [54]. Наиболее часто применяется медно-хромитный катализатор Адкинса [83–86] или медь на носителях [6, 55]. Например, описан катализатор, представляющий собой медь на кизельгуре [27]. Синтез в присутствии хромита меди (II) часто сопровождается диспропорционированием аминов, где первичные амины, полученные гидрированием, превращаются во вторичные [56, 57]. Медь обладает низкой активностью по отношению к гидрированию связи C=C, и это используется для селективного гидрирования ненасыщенных нитрилов до ненасыщенных вторичных аминов [56]. Селективное гидрирование бензонитрила в бензилимин было проведено в газовой фазе при атмосферном давлении водорода и 200–280 °C на нанесенном медном катализаторе Cu/MgO [57]. Синтез катализатора осуществляли методом пропитки носителя с последующим его

прокаливанием при 450 °C. Исследование проводили на катализаторах, содержащих 4, 8, 12 и 16 % меди соответственно, где лучшие результаты были получены при содержании меди 12 %. Конверсия бензонитрила составила 98 %, а селективность по бензилимину – 70 %. Также анализ катализата показал наличие промежуточного продукта гидрирования – бензилимина и побочного продукта конденсации бензилимина и бензилимина – дibenзилиамина. Катализатор не терял активности в течение 20 часов.

Нашли применение катализаторы на основе Zn при синтезе первичных аминов [59, 60]. Ввиду их более низкой активности гидрирование необходимо проводить при высоких температурах (250–300 °C). Катализаторы на основе Fe были описаны в патентной литературе, они, как утверждается, эффективны в процессе гидрирования адиопонитрила до гексаметилендиамина [61–65].

Таким образом, можно отметить, что селективность, конверсия, стабильность работы катализатора в процессах гидрирования нитрилов существенно зависят от структуры и природы катализатора и носителей, применения промоторов, способов приготовления катализаторов и параметров ведения реакции, а также струк-

туры исходного нитрила. Однако на сегодняшний день не собрано систематических данных по влиянию вышеперечисленных критериев, а поэтому пока нельзя сделать однозначный вывод о механизме действия металлических катализаторов в реакциях гидрирования нитрилов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Amines, Aliphatic / P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Hoke // John Wiley and Sons, 2015.
2. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10, p. 1037–1057.
3. Rylander P. Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses / Paul Rylander. - New York.: Academic Press, 1979. – p.324
4. Muller E. Methoden der organischen Chemie / E. Muller. – Stuttgart.: Georg Thieme Verlag, vol. 9/1, 1957. - p. 455.
5. Catalytic hydrogenation of butyronitrile / H. Greenfield // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1967, 6, p. 142-144.
6. Activity and selectivity of cobalt, nickel and copper catalysts for hydrogenation of lauronitrile/ J. Pasek, N. Kostova, B. Dvorak // *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, p. 1011-1022.
7. Pat. 2 063 378. МПК C07C 209/48. Amines by hydrogenation of nitriles and imines / J. Bolle; Publ. 1971.
8. Pat. 7547909. МПК C07C 85/12. The method of manufacture of acetonitrile ethylamines / K. Hioki, K. Hirokawa, Y. KukaandA. Shimade; Publ 1975.
9. Pat. 115 999. МПК C07C 85/12 / W. Jerzykiewicz, Z. Krasnodebski, G. Bekierz; Publ 1983.
10. Pat. 4 429 159. МПК C07B 61/00. Catalyst separation in production of amines / Ch.E. Cutchens, L.M. Lanier; Publ. 1984.
11. Pat. 70 32, 410. МПК C07C 16B311 / S. Taira; Publ. 1970.
12. Pat. 1 530 809. МПК C07C 209/48. Procede hydrogenation de nitriles en phase liquide / T. Rayon Co.; Publ. 1968.
13. Pat. 2 149 987. МПК B01J 25/00C07C 209/48 RB01J 25/00. / A. Dissenbach; Publ. 1973.
14. Pat. 69 05 844. МПК C07B 61/00 / S. Taira; Publ. 1969.
15. Pat. 4 375 003. МПК B01J 25/00. Method for the hydrogenation of nitriles to primary amines / R.J. Alain; Publ. 1976.
16. Pat. 76 78 795. МПК B01J 23/78. Cobalt catalyst using the aqueous solution of alkali metal boron hydride / R. Uehara, T. Horii, T. Imai, Y. Tomita and K. Yamano; Publ.1976.
17. Pat. 2 248 265. МПК C07C 209/48. Biprimary diamines prepared by hydrogenation of dinitriles - with Raney cobalt and amine, preferably heterocyclic Societe des Usines Chimiques / Rhone-Poulenc, Fr. Demande; Publ. 1975.
18. Pat. 72 31 833. МПК B1J 13(9) / Manufacturing method of the Raney type catalyst / A. Kuroda and S. Taira; Publ. 1972.
19. Pat. 78 62. МПК C07C 209/48 / J. Miwa, K. Ueno and N. Kiyoaki; Publ. 1962.
20. Pat. 114 232. МПК C07C 209/48. Zpusob pripravy primarnich alifatickych aminu o osmiaz dvaceti uhlicich / Kalina, P. Przybylo, E. Pitrik and J. Pasek; Publ. 1965.
21. Pat. 2 238 452. МПК B01J 11/32. Verfahren zur herstellung von katalysatoren / S. Burleigh and B.D. Hawkins; Publ. 1973.
22. Pat. 2 238 452. МПК C07C 85/12. Verfahren zur kontinuierlichen herstellung von hexamethylendiamin durch hydrierung von adiponitrilw / H. Hoffmann; Publ. 1974.
23. Pat. 1 483 300. МПК C07C 209/48. Procede de preparation diamines / K. Adam, E. Haarer; Publ. 1967.
24. Pat. 2 301 139. МПК C07C 85/12. Verfahren zur hydrierung von nitrilen / Baer, H. Hoffmann, D. Voges, A. Wegerich and S. Winderl; Publ. 1974.
25. Pat. 2 312 591. МПК C07B 61/00. Manufacture of hexamethylene diamine / D. Voges, L. Hupfer, L. Winderl, K.W. Leonhard and H. Hoffmann; Publ. 1974.
26. Pat. 265 113. МПК 6C 07C Способ получения гексаметилендиамина / Z.S. Vanyushina, G.A. Chistyakova and P.N. Ovchinnikov; Publ. 1972.
27. Pat. 74 47, 304. МПК 16 B311. The process of production of amine / Y. Kageyama, Y. Fukai; Publ. 1974.
28. Пат. 276 915.МПК B01J 23/75. Способ приготовления катализатора / М. И. Гальперин, Якушкин Л.И.; Опубл. 1970.
29. Pat. 190 253. МПК C 07 C 211/00, C07C87/04. Zpusob pripravy primarnich alifatickych aminu / M. Kostif, P. Przybylo, J. Novotny; Publ. 1983.
30. Pat. 3 728 284. МПК B01J 23/76. Nitrile hydrogenation catalyst. / W. Reynolds; Publ. 1974.
31. Pat. 635 132. МПК C 07 C 211/00, C07C87/04 / D. Szabo, Publ. 1963.
32. Pat. 4 184 982. МПК B01J 23/70. Preparation of a silicate hydrogenation catalyst / W. Schroeder and W. Franszschka; Publ. 1980.
33. Pat. 2 226 647. МПК C07C 85/12. Hydrierungsverfahren / Y.D. Waddan; Publ. 1972.
34. Pat. 2 784 232. МПК C07C 209/00. Hydrogenation of fatty nitriles using a nickel borate catalyst / D.E. Terry and L.J. Jacobsen; Publ. 1957.
35. Pat. 1 518 118. МПК C07C 85/12. Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen / H. Noeske, F. Pfitzer and W. Rottig; Publ. 1969.
36. Пат. 191 572. МПК C07C 209/48. Способ получения первичных алифатических аминов / Веденский А. А., Якушин М. Я., Бочарова Е. М., Блинова М. В.; опубл. 1967.
37. Pat. 2 781 399. МПК C07C 209/00. Preparation of secondary amines / S.H. Shapiro; Publ. 1957.
38. Impact of nitrogen doping of carbon nanospheres on the nickel-catalyzed hydrogenation of butyronitrile / A. Nieto-Marquez, D. Toledoano, P. Sanchez, A. Romero, J. L. Valverde // *Journal of Catalysis*. V. 269, I. 1, 2010, p.242-251
39. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over nickel supported on alumina- and mixed alumina/gallium oxide-pillared tin phosphate catalysts / P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V. 168, I. 1–2, 2001, p. 279-287.
40. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica-supported nickel catalysts/ P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. V.193, I. 1–2, 2003, p.185-196.
41. Gas-phase hydrogenation of nitriles by nickel on various supports/C.V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama // *Applied Catalysis A: General*. V. 148. N. 2. 1997, p. 405-413.
42. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation /A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // *Applied Catalysis A: General*. V. 294, I. 2, 2005, p. 208-214.
43. Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation/F. Medina, R. Dutarte,

- D. Tichit, B. Coq, N.T. Dung, P. Salagre, J.E. Su-eiras // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* V. 119, I. 1–3, 1997, p. 201-212.
44. Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на подложку / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 38–43.*
45. Изучение реакции гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 34–38.*
46. Pat. МПК C07C209/00, C07C209/48. Hydrogenation of nitriles. / P.N. Rylander, J.G. Kaplan. Appl. 3.04.1960; Publ. 07.01.1964.
47. Selectivity in platinum metal catalyzed hydrogencations / P.N. Rylander, D.R. Steele// *Engelhard. Ind. Tech. Bull.*, V. 5, n 4; 1965, p 113-120.
48. Einsatz von verbindungen der platinmetalle fuer homogene katalytische hydrierungen / P.N. Rylander, L. Hasbrouck // *Engelhard. Ind. Tech. Bull.*, V. 10, n 3; p. 85-91.
49. Pat. US4389348A МПК C07C255/24, C07C209/48 Selective hydrogenation of dinitrile to omega-aminonitrile and supported rhodium-containing catalyst therefor / S.E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, publ. 1983
50. Selective hydrogenation of acetonitrile to ethylamine using palladium-based alloy catalysts/ N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, V.4, p. 5414-5420/
51. Support effects in the gas phase hydrogenation of butyronitrile over palladium / Y. Hao, X. Wang, N. Perret, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis, Structure & Reactivity*, 2015, V. 1, p. 4-10.
52. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis Letters*. 2016, V. 146, N. 1. p. 109-116.
53. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt-Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor / M.C. Carrion, B.R. Manzano, F.A. Jalon, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // *Applied Catalysis A: General*, 2005, V. 288, p. 34 – 42.
54. Cationic Surfactants/ V.M. Lenfield, E. Jungermann, // *Marcel Dekker*, New York, 1970, p. 29.
55. Pat., 152 102. МПК C 07 C 209/48, C07C85/12. Zpusob pripravy sekundárních alifatických aminu / M. Morak and F. Krsak; Publ. 1974.
56. Pat. 773432. МПК C07C 209/48. Improvements in or relating to the production of secondary aliphatic amines / Armour Co. ; Publ. 1955.
57. Pat. 1 941 290. МПК C07C 85. Verfahren zur Herstellung gesättig ter, aliphatischer sekundärer Amine / A.G/ Farbwerke Hoechst; Publ. 1971.
58. Selective gas-phase hydrogenation of benzonitrile into benzylamine over Cu–MgO catalysts without using any additives / R. K. Marella, K. S. Koppadi, Y. Jyothi, K. S. R. Rao, D. R. Burri // *New Journal of Chemistry*. 2013, V. 37, N. 10. P. 3229 – 3235.
59. Pat. 1 153 919.МПК C07B 61/00. A Process For The Preparation of Amines / Henkel; Publ. 1969.
60. Пат. 216 009. МПК C07B 61/00 / М.И. Якушин, В.М. Евграшин; Опубл. 1969.
61. Pat. 76 48, 602. МПК C07C 87/14. Amine / K. Nishimura, K. Matsui, Y. Shiomi, S. Niida, T. Toshimitsu, S. Ono; Publ. 1976.
62. Pat. 76 06 907. МПК C07C 87/14. Hexamethylene-diamine / T. Toshimitsu, S. Ono, K. Nishihira, K. Nishimura and K. Matsui; Publ. 1976.
63. Pat. 2 429 293. МПК B01J 23/74. Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von Adiponitril / T.G. Dewdney, D.A. Dowden, B.D. Hawkins, W. Moris; Publ. 1975.
64. Pat. 2 304 278. МПК B01J 23/94. Verfahren zur Reaktivierung eines fein zerteilten Eisen-Katalysatorbettes / D.B. Bivens, L.W. Paton and J.B. Wiggill; Publ. 1973.
65. Pat. 2 304 269. МПК B01J 23/74. Verfahren zum Stabilisieren eines aktivierten Eisen-Hydrierungskatalysators / W.E. Thomas; Publ. 1973.

## REFERENCES

1. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Amines, Aliphatic / P. Roose, K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Hoke // John Wiley and Sons, 2015.
2. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10, p. 1037–1057.
3. Rylander P. Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses / Paul Rylander. - New York.: Academic Press, 1979. – p.324
4. Muller E. Methoden der organischen Chemie / E. Muller. – Stuttgar.: Georg Thieme Verlag, vol. 9/1, 1957. - p. 455.
5. Catalytic hydrogenation of butyronitrile / H. Greenfield // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1967, 6, p. 142-144.
6. Activity and selectivity of cobalt, nickel and copper catalysts for hydrogenation of lauronitrile/ J. Pasek, N.Kostova, B. Dvorak // *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, p. 1011-1022.
7. Pat. 2 063 378. IPC C07C 209/48. Amines by hydrogenation of nitriles and imines / J. Bolle; Publ. 1971.
8. Pat. 7547909. IPC C07C 85/12. The method of manufacture of acetonitrile ethylamines / K. Hioki, K. Hirokawa, Y. KukaandA. Shimade; Publ 1975.
9. Pat. 115 999. IPC C07C 85/12 / W. Jerzykiewicz, Z. Krasnodebski, G. Bekierz; Publ 1983.
10. Pat. 4 429 159. IPC C07B 61/00. Catalyst separation in production of amines / Ch.E. Cutchens, L.M. Lanier; Publ. 1984.
11. Pat. 70 32, 410. IPC C07C 16B311 / S. Taira; Publ. 1970.
12. Pat. 1 530 809. IPC C07C 209/48. Procede hydrogenation de nitriles en phase liquide / T. Rayon Co.; Publ. 1968.
13. Pat. 2 149 987. IPC B01J 25/00C07C 209/48 RB01J 25/00. / A. Diffenbach; Publ. 1973.
14. Pat. 69 05 844. IPC C07B 61/00 / S. Taira; Publ. 1969.
15. Pat. 4 375 003. IPC B01J 25/00. Method for the hydrogenation of nitriles to primary amines / R.J. Alain; Publ. 1976.
16. Pat. 76 78 795. IPC B01J 23/78. Cobalt catalyst using the aqueous solution of alkali metal boron hydride / R. Uehara, T. Horii, T. Imai, Y. Tomita and K. Yamano; Publ.1976.
17. Pat. 2 248 265. IPC C07C 209/48. Biprimary diamines prepared by hydrogenation of dinitriles - with Raney cobalt and amine, preferably heterocyclic Societe des Usines Chimiques / Rhone-Poulenc, Fr. Demande; Publ. 1975.

18. Pat. 72 31 833. IPC B1J 13(9) / Manufacturing method of the Raney type catalyst / A. Kuroda and S. Taira; Publ. 1972.
19. Pat. 78 62. IPC C07C 209/48 / J. Miwa, K. Ueno and N. Kyoaki; Publ. 1962.
20. Pat. 114 232. IPC C07C 209/48. Zpusob pripravy primarnich alifatickych aminu o osmiaz dvaceti uhlících / Kalina, P. Przybylo, E. Pitrik and J. Pasek; Publ. 1965.
21. Pat. 2 238 452. IPC B01J 11/32. Verfahren zur herstellung von katalysatoren / S. Burleigh and B.D. Hawkins; Publ. 1973.
22. Pat. 2 238 452. IPC C07C 85/12. Verfahren zur kontinuierlichen herstellung von hexamethylendiamin durch hydrierung von adiponitril / H. Hoffmann; Publ. 1974.
23. Pat. 1 483 300. IPC C07C 209/48. Procede de preparation diamines / K. Adam, E. Haarer; Publ. 1967.
24. Pat. 2 301 139. IPC C07C 85/12. Verfahren zur hydrierung von nitrilen / Baer, H. Hoffmann, D. Voges, A. Wegerich and S. Winderl; Publ. 1974.
25. Pat. 2 312 591. IPC C07B 61/00. Manufacture of hexamethylene diamine / D. Voges, L. Hupfer, L. Winderl, K.W. Leonhard and H. Hoffmann; Publ. 1974.
26. Pat. 265 113. IPC 6C 07C Sposob polucheniya geksametylendiamina / Z.S. Vanyushina, G.A. Chistyakova and P.N. Ovchinnikov; Publ. 1972.
27. Pat. 74 47, 304. IPC 16 B311. The process of production of amine / Y. Kageyama, Y. Fukai; Publ. 1974.
28. Pat. 276 915. IPC B01J 23/75. Sposob prigotovleniya katalizatora / M. I. Galperin, Yakushkin L.I.; Publ. 1970.
29. Pat. 190 253. IPC C 07 C 211/00, C07C87/04. Zpusob pripravy primarnich alifatickych aminu / M. Kostif, P. Przybylo, J. Novotny; Publ. 1983.
30. Pat. 3 728 284. IPC B01J 23/76. Nitrile hydrogenation catalyst / W. Reynolds; Publ. 1974.
31. Pat. 635 132. IPC C 07 C 211/00, C07C87/04 / D. Szabo, ; Publ. 1963.
32. Pat. 4 184 982. IPC B01J 23/70. Preparation of a silicate hydrogenation catalyst / W. Schroeder and W. Franzischka; Publ. 1980.
33. Pat. 2 226 647. IPC C07C 85/12. Hydrierungsverfahren / Y.D. Waddan; Publ. 1972.
34. Pat. 2 784 232. IPC C07C 209/00. Hydrogenation of fatty nitriles using a nickel borate catalyst / D.E. Terry and L.J. Jacobsen; Publ. 1957.
35. Pat. 1 518 118. IPC C07C 85/12. Verfahren zur Hydrierung von Nitrilen / H. Noeske, F. Pfitzer and W. Rottig; Publ. 1969.
36. Pat. 191 572. IPC C07C 209/48. Способ получения первичных алифатических аминов / A.A. Vedenskii, M.J. Yakushin, E.M. Bocharova, M.V. Blinova; Publ. 1967.
37. Pat. 2 781 399. IPC C07C 209/00. Preparation of secondary amines / S.H. Shapiro; Publ. 1957.
38. Impact of nitrogen doping of carbon nanospheres on the nickel-catalyzed hydrogenation of butyronitrile / A. Nieto-Marquez, D. Toledo, P. Sanchez, A. Romero, J. L. Valverde // Journal of Catalysis. V. 269, I. 1, 2010, p.242-251
39. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over nickel supported on alumina- and mixed alumina/gallium oxide-pillared tin phosphate catalysts / P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 168, I. 1-2, 2001, p. 279-287.
40. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile on zirconium-doped mesoporous silica-supported nickel catalysts/ P. Braos-Garcia, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon,
- A. Jimenez-Lopez // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 193, I. 1-2, 2003, p.185-196.
41. Gas-phase hydrogenation of nitriles by nickel on various supports/C.V. Rode, M. Arai, M. Shirai, Y. Nishiyama // Applied Catalysis A: General. V. 148. N. 2. 1997, p. 405-413.
42. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // Applied Catalysis A: General. V. 294, I. 2, 2005, p. 208-214.
43. Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation/F. Medina, R. Dutartre, D. Tichit, B. Coq, N.T. Dung, P. Salagre, J.E. Sueiras // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. V. 119, I. 1-3, 1997, p. 201-212.
44. Gazofaznoe gidrirovanie karbonitrilov v prisutstvii nikelевого катализатора, nanesyonnogo na podlozhku/ Yu.V. Popov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; V. 4). – p. 38 – 43.
45. Izuchenie reakcii gidrirovaniya benzonitrila v prisutstvii geterogenного nikelевого катализатора / Yu.V. Popov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; V. 4). – p. 34 – 38.
46. Pat. C07C209/00, C07C209/48. Hydrogenation of nitriles. / P.N. Rylander and J.G. Kaplan. Appl. 3.04.1960; Publ. 07.01.1964.
47. Selectivity in platinum metal catalyzed hydrogenations /P.N. Rylander, D.R. Steele// Engelhard. Ind. Tech. Bull., V. 5, n 4; 1965, p 113-120.
48. Einsatz von verbindungen der platinmetalle fuer homogene katalytische hydrierungen / P.N. Rylander, L. Hasbrouck // Engelhard. Ind. Tech. Bull., V. 10, n 3; p. 85-91.
49. Pat. US4389348A IPC C07C255/24, C07C209/48 Selective hydrogenation of dinitrile to omega-aminonitrile and supported rhodium-containing catalyst therefor / S.E. Diamond, F. Mares, A. Szalkiewicz, publ. 1983
50. Selective hydrogenation of acetonitrile to ethylamine using palladium-based alloy catalysts/ N. Iwasa, M. Yoshikawa, M. Arai // Phys. Chem. Chem. Phys., 2002, V.4, p. 5414-5420/
51. Support effects in the gas phase hydrogenation of butyronitrile over palladium / Y. Hao, X. Wang, N. Perret, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // Catalysis, Structure & Reactivity, 2015, V. 1, p. 4-10.
52. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // Catalysis Letters. 2016, V. 146, N. 1. p. 109-116.
53. Gas-phase hydrogenation of acetonitrile over Pt and Pt-Pd supported on mesoporous solids: influence of the metallic precursor / M.C. Carrion, B.R. Manzano, F.A. Jalon, I. Fuentes-Perujo, P. Maireles-Torres, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez // Applied Catalysis A: General, 2005, V. 288, p. 34 – 42.
54. Cationic Surfactants/ V.M. Lenfield, E. Jungermann, // Marcel Dekker, New York, 1970, p. 29.
55. Pat., 152 102. IPC C 07 C 209/48, C07C85/12. Zpusob pripravy sekundárnich alifatickych aminu / M. Morak and F. Krsak; Publ. 1974.

56. Pat. 773432. IPC C07C 209/48. Improvements in or relating to the production of secondary aliphatic amines / Armour Co. ; Publ. 1955.
57. Pat. 1 941 290. IPC C07C 85. Verfahren zur Herstellung gesättigter, aliphatischer sekundärer Amine / A.G/ Farbwerke Hoechst; Publ. 1971.
58. Selective gas-phase hydrogenation of benzonitrile into benzylamine over Cu–MgO catalysts without using any additives / R. K. Marella, K. S. Koppadi, Y. Jyothi, K. S. R. Rao, D. R. Burri // New Journal of Chemistry. 2013, V. 37, N. 10. P. 3229 – 3235.
59. Pat. 1 153 919. IPC C07B 61/00. A Process For The Preparation of Amines / Henkel; Publ. 1969.
60. Pat. 216 009. IPC C07B 61/00 / M.I. Yakushin, V.M. Evgrasin; Publ. 1969.
61. Pat. 76 48, 602. IPC C07C 87/14. Amine / K. Nishimura, K. Matsui, Y. Shiomi, S. Niida, T. Toshimitsu, S. Ono; Publ. 1976.
62. Pat. 76 06 907. IPC C07C 87/14. Hexamethylenediamine / T. Toshimitsu, S. Ono, K. Nishihira, K. Nishimura and K. Matsui; Publ. 1976.
63. Pat. 2 429 293. IPC B01J 23/74. Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von Adiponitril / T.G. Dewdney, D.A. Dowden, B.D. Hawkins, W. Moris; Publ. 1975.
64. Pat. 2 304 278. IPC B01J 23/94. Verfahren zur Reaktivierung eines fein zerteilten Eisen-Katalysatorbettes / D.B. Bivens, L.W. Paton and J.B. Wiggill; Publ. 1973.
65. Pat. 2 304 269. IPC B01J 23/74. Verfahren zum Stabilisieren eines aktivierten Eisen-Hydrierungskatalysators / W.E. Thomas; Publ. 1973.

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

**APPLICATION OF HETEROGENEOUS METAL CATALYSTS  
IN THE PROCESSES OF NITRILE HYDROGENATION**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract:** An overview of the application of various metal catalysts in the hydrogenation of nitriles, the effect of the structure and nature of the catalyst and supports, the use of promoters, methods for preparation catalysts and reaction parameters, as well as the structure of the initial nitrile.

**Keywords:** catalysis, metal catalysts, nitriles, amines, hydrogenation of nitriles.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.241.298.2.057

*B. E. Шишкин, Ю. В. Попов, С. В. Уфимцев, О. В. Анищенко,  
М. А. Шевченко, И. А. Кошелева, Н. А. Соколов*

### СИНТЕЗ НОВЫХ СТРУКТУР ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ДИИМИДАТОВ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучено взаимодействие фосфорилированных динитрилов малоновой кислоты с этиловым спиртом в условиях реакции Пиннера.

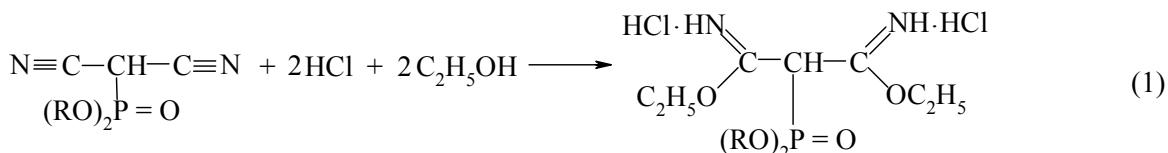
Разработан удобный метод синтеза новых структур фосфороганических дииимида, обладающих потенциальной биологической активностью.

**Ключевые слова:** фосфороганические дииимида, реакция Пиннера, С-фосфорилированные дииимида малоновой кислоты, биологическая активность

Одной из задач, стоящей перед химиками-исследователями, является изучение химических свойств синтезированных соединений, кроме того, представляет большой интерес прогноз их медико-биологической активности. Продолжая работы в области синтеза и изучения свойств фосфороганических соединений, авторами были синтезированы фосфорилированные динитрилы малоновой кислоты [1]. Изучение реакционной способности полученных динитрилов со спиртами в условиях реакции Пиннера позволит получить новые структуры фосфороганических соединений – фос-

фороганические дииимида. Последние являются азотистыми аналогами эфира малоновой кислоты, что позволяет предположить широкие синтетические возможности для их модификации. Известно, что фосфороганические соединения обладают различными видами биологической активности и нашли применение в качестве пестицидов, акарицидов и фармакологических препаратов [2–4].

Взаимодействие диалкоксифосфорилмалонодинитрила со спиртом проводили при соотношении реагентов 1:2, при этом образуется гидрохлорид дииимида по следующей схеме:

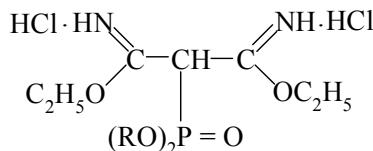


где  $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{i-} \text{C}_3\text{H}_3$ .

Взаимодействие фосфорилированного динитрила со спиртом проводили при температуре от  $-5$  до  $0$   $^{\circ}\text{C}$ , количество пропущенного хлористого водорода контролировали по привесу реактора. Более высокая температура не только препятствует насыщению реакционной смеси хлористым водородом, но и способствует протеканию побочной реакции: расщеплению гидрохлорида

дииимида до хлористого алкила и амида. Известно, что избыток спирта может привести к образованию ортоэфиров особенно при повышении температуры реакции. Кроме того, для динитрилов взаимодействие со спиртом возможно ступенчато, через образование гидрохлорида имида с участием только одной нитрильной группы. Такие синтезы обычно проводят, разделяя по

времени стадию взаимодействия динитрила с хлористым водородом и последующую обработку спиртом. На данном этапе исследований были подобраны условия и соотношение реагентов для получения дигидрохлорида дииимида.



где  $\text{R} = \text{CH}_3; \text{C}_2\text{H}_5; \text{i-CH}_3$ .

Выход дииимида диалкоксифорималоновой кислоты составил 85–92 %. Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии.

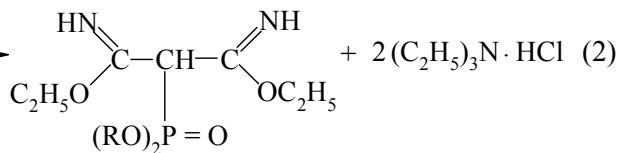
Синтезированные соединения представляют собой прозрачные ярко-оранжевые жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях (диоксан, ацетон) и плохо растворимые в воде.

В связи с возможной высокой биологической активностью полученных диэтил-(2-диалкоксифорил)-малонодииимида, по программе «PASS» института биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАМН был проведен вычислительный прогноз возможного наличия различных видов биологической активности. Результаты прогноза показали, что полученные диэтил-(2-диалкоксифорил)-малонодииимида обладают потенциальной антипсориазной активностью, а также потенциальной ингибиторной активностью в отношении диметилаллилтрансферазы и комплемента фактора D, глутамат-5-полуальдегид дегидрогеназы, а также с большой долей вероятности являются стимуляторами костеобразования.

### Экспериментальная часть

**Диэтил-(2-диметоксифорил)-малонодииимидат.** В реактор со смесью 7.4 г (0.0425 моль) диметоксифорилмалонодинитрила, 3.91 г (0.085 моль) безводного этилового спирта и 15 мл безводного диоксана барботировали хлористый водород в количестве 6.2 г (0.17 моль) при температуре  $-5 \div 0$  °C. Мольное соотношение диметоксифорил-малонодинитрил : этиловый спирт : хлористый водород = 1 : 2 : 4. Полноту протекания реакции определяли по привесу реактора. Насыщение реакционной массы проходило в течение 1 часа. Далее выдерживали полученный С-фосфорилированный гидрохлорид

Полученные дигидрохлориды дииимида обрабатывали раствором триэтиламина в диоксане при интенсивном перемешивании. В результате были получены незамещенные дииимида диалкоксифорилмалоновой кислоты:



дииимида 12 часов для полноты протекания реакции при температуре  $-5$  °C. Затем удаляли избыток HCl в вакууме водоструйного насоса, полученный гидрохлорид диэтил-(2-диметоксифорил)-малонодииимида обработали раствором 8.585 г (0.085 моль) триэтиламина в 15 мл диоксана при интенсивном перемешивании и температуре  $15 \div 25$  °C. Образовавшуюся соль гидрохлорида триэтиламина отфильтровали и удалили растворитель диоксан. Очистку проводили методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле. В качестве элюента использовали смесь растворителей – диэтиловый эфир : ацетон = 1 : 1 (об.). Индивидуальность контролировали методом тонкослойной хроматографии на силуфоле ( $R_f = 0.69$ , диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 2 : 2 : 1 (об.), проявление парами йода). Получили 9.6 г диэтил-(2-диметоксифорил)-малонодииимида с выходом 85 %.  $n_{\text{D}}^{20} 1.4498$ ,  $d_4^{20} 1.1914$ . Найдено, %: N 10.66, P 11.78.  $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}$ . Вычислено, %: N 10.52, P 11.63.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.263 т (6H,  $\text{CH}_3$ ,  $J_{\text{HH}}$  6.0); 3.387 д (1H,  $\text{CH}_2$ ,  $J_{\text{HP}}$  20.0); 4.02 к (4H,  $\text{OCH}_2$ ,  $J_{\text{HH}}$  9.0); 4.42 м (6H,  $\text{CH}_3\text{OP}$ ,  $J_{\text{HP}}$  20.0); 7.54 с (2H, NH,  $J_{\text{HH}}$  7.0).

ИК-спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 970–1080 (РОС); 1140 (C-O-C); 1257 (P=O); 1654 (C=N); 3400 (NH).

**Диэтил-(2-диэтоксифорил)-малонодииимидат.** Получили по методике аналогично примеру 1 из 8 г (0.04 моль) диэтоксифорилмалонодинитрила, 3.7 г (0.08 моль) безводного этилового спирта и 15 мл безводного диоксана и хлористого водорода в количестве 5.8 г (0.16 моль) при температуре  $-5 \div 0$  °C. Мольное соотношение диэтоксифорилмалонодинитрил : этиловый спирт : хлористый водород = 1 : 2 : 4. Гидрохлорид диэтил-(2-диэтоксифорил)-малонодииимида обработали раствором 8.1 г (0.08 моль) триэтиламина в 15 мл диоксана при интенсивном перемешивании и темпе-

ратуре 15–25 °C. Очистку проводили аналогично ( $R_f = 0.71$ , диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 2 : 2 : 1 (об.), проявление парами йода). Получили 10.1 г (86 %) диэтил-(2-диэтоксифосфорил)-малонодиимида.  $n_D^{20} 1.4507$ ,  $d_4^{20} 1.2981$ . Найдено, %: N 9.66, P 10.68.  $C_{11}H_{23}N_2O_5P$ . Вычислено, %: N 9.52, P 10.53.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.22 т (6Н,  $CH_3$ ,  $J_{HH}$  6.0); 1.33 т (6Н,  $CH_3$ ,  $J_{HH}$  6.0); 3.531 д (1Н,  $CH_2P$ ,  $J_{HP}$  20.0); 4.01 к (4Н,  $OCH_2$ ,  $J_{HH}$  9.0); 4.15 м (4Н,  $CH_2OP$ ,  $J_{HP}$  20.0); 7.68 с (2Н, NH,  $J_{HH}$  9.0).

ИК-спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 976-1084 (ПОС); 1160 (C-O-C); 1266 (P=O); 1666 (C=N); 3380 (NH).

**Диэтил-(2-диизопропоксифосфорил)-малонодиимида.** Получили по методике аналогично примеру 1 из 16 г (0.07 моль) диизопропоксифосфорилмалонодинитрила, 6.4 г (0.14 моль) безводного этилового спирта и 5 мл безводного диоксана и хлористого водорода в количестве 10.2 г (0.28 моль) при температуре  $-5 \div 0$  °C. Мольное соотношение диизопропоксифосфорилмалонодинитрил : этиловый спирт : хлористый водород = 1 : 2 : 4. Гидрохлорид диэтил-(2-диизопропокси-фосфорил)-малонодиимида обработали раствором 14.14 г (0.14 моль) триэтиламина в 15 мл диоксана при интенсивном перемешивании и температуре 15–25 °C. Очистку проводили аналогично ( $R_f = 0.67$ , диэтиловый эфир : гексан : хлороформ = 2 : 2 : 1 (об.), проявление парами йода). Получили 20.7 г (92 %) диэтил-(2-диизопропоксифосфорил)-малонодиимида.  $n_D^{20} 1.4517$ ,  $d_4^{20} 1.3067$ . Найдено, %: N 9.01, P 9.75.  $C_{13}H_{27}N_2O_5P$ . Вычислено, %: N 8.96, P 9.61.

Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CCl_4$ ),  $\delta$ , м.д. ( $J$ , Гц): 1.23 т (6Н,  $CH_3$ ,  $J_{HH}$  6.0); 1.26 д (12Н,  $CH_3$ ,  $J_{HH}$  6.0); 2.89 д (1Н,  $CH_2P$ ,  $J_{HP}$  20.0); 4.06 к (4Н,  $OCH_2$ ,

$J_{HH}$  9.0); 4.61 м (2Н,  $CH_2OP$ ,  $J_{HP}$  20.0); 7.58 с (2Н, NH,  $J_{HH}$  7.0).

ИК-спектр,  $\nu$ , см $^{-1}$ : 964-1084 (ПОС); 1180 (C-O-C); 1246 (P=O); 1648 (C=N); 3370 (NH).

ЯМР  $^1H$ -спектры регистрировали на спектрометре «Varian Mercury 300 BB», рабочая частота – 300 МГц, растворитель – четыреххлористый углерод. ИК-спектры сняты на приборе «SPECORD M 82». Спектры жидкого вещества снимались в тонком слое.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пат. 2448114 РФ, МПК С 07 F 9/40. Способ получения С-фосфорилированных динитрилов малоновой кислоты / Шишкин В. Е., Попов Ю. В., Медников Е. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А., Рогачева Е. В. ; ВолгГТУ. – 2012.

2. Киселева, О. А. Лекарственные взаимодействия антиглаукомных препаратов на фоне общих хронических заболеваний / О. А. Киселева, С. М. Косакян, Л. В. Якубова, Л. В. Василенкова // РМЖ «Клиническая Офтальмология». – 2016. – № 1. – С. 16–19.

3. Машковский, М. Д. Лекарственные средства. Изд. 16 / М. Д. Машковский. – М. : Новая волна, 2016. – 1260 с.

4. Пурдела, Д. Химия органических соединений фосфора / Д. Пурдела, Р. Вильчану. – М. : Химия, 1972. – С. 557–565.

#### REFERENCES

1. Pat. 2448114 OF THE RUSSIAN FEDERATION, IPC C 07 F 9/40. A method of producing S-phosphorylated dinitriles of malonic acid / by V. E. Shishkin, Yu. V. Popov, E. V. Mednikov, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko, E. V. Rogacheva; VSTU. - 2012.

2. Kiseleva O. A., Kosakyan S. M., Yakubova L. V., L. V. Vasilenkova Drug interactions antiglaucmnh drugs on the background of chronic disease // RMJ "Clinical Ophthalmology". 2016. No. 1. S. 16-19

3. Mashkovsky M. D. Pharmaceuticals. The sixteenth edition./Ed.New wave. M. 2016.- 1260c.

4. Pordela D., Vulchano R. Chemistry of organic compounds of phosphorus.- Moscow : Khimiya, 1972.- p. 557-565

*V. E. Shishkin, Yu. V. Popov, S. V. Ufimtsev, O. V. Anishchenko  
M. A. Shevchenko, I. A. Kosheleva, N. A. Sokolov*

#### THE SYNTHESIS OF NEW STRUCTURES OF PHOSPHORYLATED DIIMIDES

Volgograd State Technical University

**Abstract.** Studied the interaction of phosphorylated dinitriles of malonic acid with ethyl alcohol under the reaction conditions of the Pinner.

We developed a convenient method for the synthesis of new structures of organophosphorus diimides possessing potential biological activity.

**Keywords:** organophosphorus diimides, the reaction of Pinner, C-phosphorylated diimides of malonic acid, biological activity

УДК 547-304.7+542.973

**Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова, Т. М. Давыдова**  
**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ИМИНОВ**  
**В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ ВЫТЕСНЕНИЯ**  
**В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Осуществлено гидрирование иминов водородом при атмосферном давлении в реакторе вытеснения. В качестве катализатора использованы наночастицы никеля, нанесенные на активированный уголь или цеолит X. Реакция может быть использована для получения вторичных аминов в мягких условиях на доступном катализаторе.

**Ключевые слова:** катализ, наночастицы, никель, гидрирование, имины, амины, цеолит, активированный уголь.

Амины являются важным классом органических соединений, которые могут служить ключевыми субстратами для синтеза различных биологически активных веществ.

Большинство промышленных способов получения аминов предполагает применение жестких условий – высокой температуры и давления. Одним из способов является восстановительное аминирование карбонильных соединений. Первая стадия этого процесса – конденсация карбонильного соединения с первичным или вторичным амином – не требует жестких условий и имеет возможность протекать самостоятельно в присутствии доступных катализаторов. Вторая стадия – гидрирование имина или енамина (в соответствии со строением исходного амина) – протекает с достаточными технологическими показателями только при проведении процесса под высоким давлением [1]. Поэтому изучение возможности протекания процесса гидрирования иминов в более мягких условиях представляет собой практический интерес.

Основные исследования по гидрированию иминов направлены на применение сложных металлических комплексов на основе рутения, титана и палладия.

Приводятся исследования системы титано-ценовых катализаторов, которые обладают высоким показателем реакционной способности при гидрировании широкого диапазона как ациклических, так и циклических иминов. Для серии циклических иминов были достигнуты высокие показатели селективности (95–99 %) при катализе 1 % (мол.) Ti при 10–15 атм. Однако ациклические иминные субстраты были получены в виде изомерной смеси, что привело к снижению селективности (53–78 %) при применении того же катализатора [2].

В последнее время было синтезировано несколько комплексов на основе рутения, которые оказались эффективными для катализа процессов гидрирования иминов. В исследовании гидрирования N-бензилимина были достигнуты выходы до 74 % [3].

В 2006 году Чжан и его коллеги сообщили о высокоэффективном палладиевом катализаторе полученном *in situ* в реакционной массе. При гидрировании N-тозилимивых субстратов достигнута селективность до 99 % для алкильных заместителей, включающих третибутильную и циклогексильную группу [4].

Также связь C=N альдиминов и кетиминов гидрируют водородом на никеле Ренея при давлении 7 атм и 100 °C или на хромите меди при давлении 68 атм и 150 °C [5], при 1–3 атм в присутствии иридиевых комплексов [6], при 2 атм в присутствии металлической платины [7], при 1–100 атм в присутствии различных комплексов родия, иридия, рутения и титана [8]. Известно также о восстановлении иминов на наночастицах или комплексах металлов с использованием в качестве восстановителя изопропанола или водорода в момент выделения [9], а также при пропускании газообразного водорода через раствор имина при катализе наночастицами никеля [10].

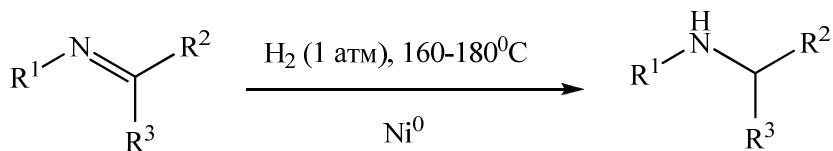
Так как вышеуказанные способы предполагают применение либо дорогостоящих металлокомплексных катализаторов, либо высокого давления, целью настоящей работы представляется изучение возможности проведения гидрирования иминов в присутствии доступных гетерогенных катализаторов в проточном режиме в реакторе вытеснения при атмосферном давлении.

Гидрирование иминов осуществлялось на ми в режиме вытеснения в проточном реакторе

в интервале температур 140–180 °С. Реакцию проводили при 12–20-кратном избытке водорода при атмосферном давлении в присутствии наночастиц никеля, иммобилизованных на твердых носителях (активированный уголь марки БАУ-А и цеолит марки X). В качестве

исходных соединений выступали имины различного строения, их гидрирование привело к образованию вторичных аминов с выходами 7–98 %.

Общая схема реакции выглядит следующим образом:



Катализатор получали методом пропитки твердого носителя раствором гексагидрата хлорида никеля (II) в течение 1 суток и последующим восстановлением тетрагидроборатом натрия  $\text{NaBH}_4$  в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин.

Найдено, что катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  эффективен в реакциях получения циклических аминов, таких как *N*-пропиланилин и *n*-этил-*N*-бутиланилин. Выходы аминов составили 98 и 75 % соответственно. Процесс проводили при температуре 180 °С, катализатор –  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$ . Образование побочного продукта – *n*-этил-*N,N*-дибутиланилина, объясняется, по-видимому, более сложным строением исходного имина и его стерической затрудненностью.

На примере *n*-этил-*N*-бутиланилина и *o*-этил-*N*-бутиланилина было изучено влияние положения заместителя в ароматическом кольце. Найдено, что заместитель (в данном случае этильная группа), находясь в *ортого*-положении, существенно снижает выход целевого продукта реакции гидрирования – вторичного амина. Также наличие заместителя в *ортого*-положении провоцирует побочную реакцию образования *o*-этил-*N,N*-дибутиланилина с выходом 47 %, что отрицательно влияет на селективность процесса. Так, выход *n*-этил-*N*-бутиланилина составил 75 %, а *o*-этил-*N*-бутиланилина – 7 %, при одинаковых условиях проведения синтеза ( $T = 180^\circ\text{C}$ , катализатор –  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$ ).

Также был проведен синтез линейного амина – *N*-бутилгексиламина при катализе наночастицами никеля, иммобилизованными на цеолите X и температуре 180 °С. Достигнута практически полная конверсия исходного имина – 99,8 %, но образование побочных продуктов привело к снижению выхода целевого продукта до 25 % и селективности основной реакции также до 25 %. В качестве побочных продуктов были получены трибутиламин и дибутилгексиламин с выходами 30 и 15 % соответственно.

Синтез более сложного по строению линейного амина – *изо*-бутил-*трет*-бутиламина проводили при температуре 140 °С и катализе наночастицами никеля, нанесенных на активированный уголь. Выход целевого вторичного амина составил 68 % при конверсии имина 87 %. Таким образом, установлено, что для реакции гидрирования линейных иминов более эффективен катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$ .

Так, применение разработанного метода позволяет проводить гидрирование иминов при атмосферном давлении водорода без использования дорогостоящих и труднодоступных катализаторов. Представляется перспективным исследование возможности осуществления одностадийного процесса гидроаминирования карбонильных соединений первичными с использованием гетерогенного катализатора на основе наночастиц никеля, устойчивого к дезактивации выделяющейся в ходе реакции водой, что позволит разработать технологичный, экономически эффективный способ синтеза ряда вторичных аминов.

### Экспериментальная часть

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

**Приготовление катализатора.** Катализатор получают путем пропитки твердого носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II)  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 1 суток в соотношении 0,2 г хлорида никеля на 0,5 г угля, фильтрования и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия  $\text{NaBH}_4$  в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин. Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде, осушают от воды в токе водорода при 120 °С непосредственно перед реакцией.

**Общая методика проведения реакции.** Реакция проводилась в реакторе вытеснения

при атмосферном давлении и температурах 160–230 °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, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 50 мм.

**N-1-Пропиламилин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается имин. Температура синтеза составляет 180 °С. Конверсия имина – 99,8 %. Селективность – 98 %. Выход N-1-пропиламилина – 98 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 136.9 (7) [M+2], 136.0 (59) [M+1], 135.0 (50) [M], 107.0 (9), 106.0 (100), 79.0 (11), 77.0 (12), 51.0 (7).

**Изо-бутил-трет-бутиламиин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается имин. Температура синтеза составляет 140 °С. Конверсия имина – 87 %. Селективность – 77 %. Выход изо-бутил-трет-бутиламина – 68 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 130.8 (5) [M+2], 129.9 (45) [M+1], 127.8 (1) [M], 115.0 (10.4), 114.0 (100), 85.8 (6.5), 74.0 (1), 58.0 (37). Выход изо-бутилиден-трет-бутилимина – 12 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 128.8 (8) [M+2], 127.8 (80) [M+1], 126.8 (25) [M], 112.0 (100), 95.1 (8), 72.0 (12), 57.0 (45), 55.0 (16), 42.0 (15), 41.1 (37).

**N-бутилгексиламиин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{X}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается имин. Температура синтеза составляет 180 °С. Конверсия имина – 99,8 %. Селективность по N-бутилгексиламиину – 25 %. Выход N-бутилгексиламина – 25 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 158.8 (12) [M+2], 158.0 (100) [M+1], 113.8 (3), 85.8 (3), 44.2 (57), 41.2 (3). Селективность по трибутиламину – 26 %. Выход трибутиламина – 30 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 186.9 (11) [M+2], 186.0 (100) [M+1], 185.0 (3) [M], 114.2 (6), 113.2 (5), 44.2 (80), 41.2 (6). Селективность по дибутилгексиламиину – 11 %. Выход дибутилгексиламина – 15 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 214.8 (11) [M+2], 214.1 (100) [M+1], 115.1 (3), 114.2 (22), 113.2 (4), 44.2 (60), 41.2 (5).

**n-Этил-N-бутиламилин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается имин. Тем-

пература синтеза составляет 180 °С. Конверсия имина – 95 %. Селективность по n-этил-N-бутиламилину – 77 %. Выход n-этил-N-бутиламилина – 74 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 178.8 (10) [M+2], 177.8 (100) [M+1], 176.9 (28) [M], 176.0 (5) [M-1], 134.1 (21), 106.0 (4). Селективность по n-этил-N,N-дибутиламилину – 17 %. Выход n-этил-N,N-дибутиламилина – 22 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 234.0 (2) [M+1], 233.0 (15) [M], 232.1 (100) [M-1], 175.0 (8), 174.0 (5), 160.0 (5), 129.8 (2).

**o-Этил-N-бутиламилин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается имин. Температура синтеза составляет 180 °С. Конверсия имина – 75 %. Селективность по o-этил-N-бутиламилину – 11 %. Выход o-этил-N-бутиламилина – 7 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 178.8 (11) [M+2], 177.8 (100) [M+1], 177.2 (48) [M], 176.3 (8) [M-1], 134.0 (29), 105.8 (5). Селективность по o-этил-N,N-дибутиламилину – 47 %. Выход o-этил-N,N-дибутиламилина – 47 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 232.0 (2) [M-1], 231.0 (16), 230.0 (100), 229.3 (68), 214.2 (30), 200.2 (9), 131.9 (9), 106.0 (6).

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мохов, В. М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XIV. Восстановительное аминирование и амидирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, К. В. Щербакова // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, № 4. – С. 609–616.
2. Willoughby, C.A. Asymmetric titanocene-catalyzed hydrogenation of imines / C.A. Willoughby, S. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. - 1992 . - V. 114 . - P. 7562-7564.
3. Remarkable Positive Effect of Silver Salts on Asymmetric Hydrogenation of Acyclic Imines with Cp\*Ir Complexes Bearing Chiral N-Sulfonylated Diamine Ligands / S.-Y. Shirai, H. Nara, Y. Kayaki, T. Ikariya // Organometallics. - 2009. - V. 28. – P. 802-809.
4. A Highly Enantioselective, Pd-TangPhos-Catalyzed Hydrogenation of N-Tosylimines / Q. Yang, G. Shang, W. Gao, J. Deng, X. Zhang // Angew. Chem. Int. Ed. - 2006 . - V. 45. – P. 3832-3835.
5. Nilsson A., Formic Acid Reduction of Enamines. Scope of the Reaction. / A. Nilsson, R. Carlson // Acta Chemica Scandinavica . - 1985. - V. 39b . - P. 187-190. (DOI: 10.3891/chem.scand.39b-0187)
6. Enantioselective Hydrogenation of Acyclic Aromatic N-Aryl Imines Catalyzed by an Iridium Complex of (S,S)-1,2-Bis(tert-butylmethylphosphino)ethane / T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida // Org. Lett. - 2006. - V. 8. - P. 2289-2292. (DOI: 10.1021/o1060546b)
7. Pickard, P.L. Ketamines. VI. o-Tolyl Alkyl Ketamines / P.L. Pickard, S.H. Jenkins // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - V. 75. - P. 5899 – 5901. (DOI: 10.1021/ja01119a035).
8. Xie, J.-H. Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamines and Imines / J.-H. Xie, Sh.-F.

Zhu, Q.-L. Zhou // Chem. Rev. - 2011. -V. 111. - P. 1713-1760. (DOI: 10.1021/cr100218m).

9. Burling, S. Direct and Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines with a Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complex // S. Burling, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams // Adv. Synth. Catal. - 2005. - V. - 347. - P. 591-594. (DOI: 10.1002/adsc.200404308).

10. Mokhov, V. M. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: VIII. Hydrogenation of C=N bond with hydrogen in the presence of colloid nickel / Mokhov V. M., Popov Yu. V. // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - V. 84, N. 10. - P. 1921-1923. (DOI: 10.1134/S1070363214100090)

#### REFERENCES

1. Mokhov, V.M. Kolloidnyye i nanorazmernyye katalizatory v organicheskem sinteze. XIV. Vosstanovitel'noye aminirovaniye i amidirovaniye karbonitrilov pri katalize nanochastitsami nikelya / V.M. Mokhov, Yu.V. Popov, K.V. Shcherbakova // Zhurnal obshchey khimii. 2016. T. 86, № 4. C. 609-616.

2. Willoughby, C.A. Asymmetric titanocene-catalyzed hydrogenation of imines / C.A. Willoughby, S. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V. 114. - P. 7562-7564.

2. Willoughby, C.A. Asymmetric titanocene-catalyzed hydrogenation of imines / C.A. Willoughby, S. L. Buchwald // J. Am. Chem. Soc. - 1992. - V. 114. - P. 7562-7564.

3. Remarkable Positive Effect of Silver Salts on Asymmetric Hydrogenation of Acyclic Imines with Cp\*Ir Complexes Bearing Chiral N-Sulfonylated Diamine Ligands / S.-Y. Shirai, H. Nara, Y. Kayaki, T. Ikariya // Organometallics. - 2009. - V. 28. - P. 802-809.

4. A Highly Enantioselective, Pd-TangPhos-Catalyzed Hydrogenation of N-Tosylimines / Q. Yang, G. Shang, W. Gao, J. Deng, X. Zhang // Angew. Chem. Int. Ed. - 2006. - V. 45. - P. 3832-3835.

5. Nilsson A., Formic Acid Reduction of Enamines. Scope of the Reaction. / A. Nilsson, R. Carlson // Acta Chemica Scandinavica. - 1985. - V. 39b. - P. 187-190. (DOI: 10.3891/acta.chem.scand.39b-0187)

6. Enantioselective Hydrogenation of Acyclic Aromatic N-Aryl Imines Catalyzed by an Iridium Complex of (S,S)-1,2-Bis(tert-butylmethylphosphino)ethane / T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida // Org. Lett. - 2006. - V. 8. - P. 2289-2292. (DOI: 10.1021/o1060546b)

7. Pickard, P.L. Ketimines. VI. o-Tolyl Alkyl Ketimines / P.L. Pickard, S.H. Jenkins // J. Am. Chem. Soc. - 1953. - V. 75. - P. 5899 - 5901. (DOI: 10.1021/ja01119a035).

8. Xie, J.-H. Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamines and Imines / J.-H. Xie, Sh.-F. Zhu, Q.-L. Zhou // Chem. Rev. - 2011. -V. 111. - P. 1713-1760. (DOI: 10.1021/cr100218m).

9. Burling, S. Direct and Transfer Hydrogenation of Ketones and Imines with a Ruthenium N-Heterocyclic Carbene Complex // S. Burling, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams // Adv. Synth. Catal. - 2005. - V. - 347. - P. 591-594. (DOI: 10.1002/adsc.200404308).

10. Mokhov, V. M. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: VIII. Hydrogenation of C=N bond with hydrogen in the presence of colloid nickel / Mokhov V. M., Popov Yu. V. // Russian Journal of General Chemistry. - 2014. - V. 84, N. 10. - P. 1921-1923. (DOI: 10.1134/S1070363214100090).

**Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, K. V. Shcherbakova, T. M. Davydova**

#### THE INVESTIGATION OF IMINES HYDROGENATION REACTION IN A PLUG-FLOW REACTOR IN PRESENCE OF NICKEL NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

**Abstract.** Hydrogenation of imines by hydrogen at atmospheric pressure in a plug-flow continuous reactor was investigated. Nickel nanoparticles, immobilized on activated carbon or zeolite X were used as catalyst. The reaction may be used for secondary amines synthesizing in “soft” conditions on readily available catalysts.

**Keywords:** catalysis, nanoparticles, nickel, hydrogenation, imines, zeolite, activated carbon.

УДК 547-304.7+542.973

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

#### СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ДИАЛКИЛАМИНОВ ГИДРИРОВАНИЕМ НИТРИЛОВ НА НИКЕЛЬ-ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Изучен процесс гидрирования алифатических нитрилов в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на цеолит NaX. На основе полученных данных разработан непрерывный способ получения диалкиламинов с выходом целевого продукта до 97 %.

**Ключевые слова:** катализ, никель, цеолит, нитрилы, амины, селективное гидрирование нитрилов.

Каталитическое гидрирование нитрилов является одним из важнейших способов получения аминов. Продуктами гидрирования нитрилов являются как первичные, так и образую-

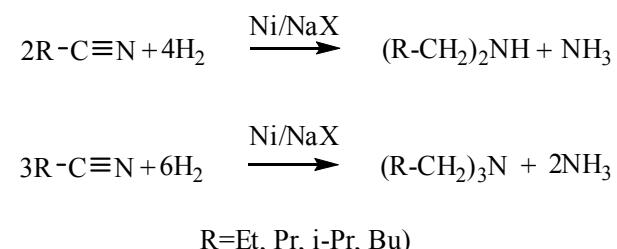
щиеся по реакции конденсации вторичные и третичные амины. Ввиду одинаковой стехиометрии реакций их образования, изменением соотношения нитрил:водород нельзя добиться

увеличения селективности образования того или иного продукта [1,2]. Так, на практике применяют различные способы контроля селективности процесса, как правило, основанные на подавлении реакций образования вторичных и третичных аминов путем введения аммиака или щелочей в реакционную смесь [3]. Однако важным обстоятельством является то, что селективность реакции существенно зависит от применяемого катализатора. Так, согласно литературным данным селективность образования вторичных и третичных аминов изменяется в ряду  $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Ru} < \text{Cu} < \text{Rh} < \text{Pd} < \text{Pt}$  [3,4]. В связи с этим интересной представляется возможность подбора такого катализатора, который сочетал бы высокую активность и стабильность с высокой селективностью. В ряде случаев существует возможность влияния на селективность реакции путем варьирования носителя катализатора [5].

Ранее было исследовано газофазное гидрирование нитрилов в присутствии катализатора, представляющего собой наночастицы никеля, нанесенные на алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2 [6]. Продуктами реакции при этом являлись симметричные ди- и триалкиламины. Образованию конденсированных продуктов может способствовать наличие кислотных центров на носителе. Это подтверждается исследованиями процесса гидрирования бензонитрила на данном катализаторе, которые показали наличие продуктов кислотно-катализируемых процессов, таких как гидрогенолиз и дезалкилирование [7], а также исследованием реакции восстановительного аминирования нитрилов, важную роль в которой играет реакция конденсации аминов с иминами, промежуточно получаемыми из нитрилов [8]. Главным преимуществом вышеописанного катализатора является высокая активность и стабильность в условиях проведения процесса при атмосферном давлении.

Исходя из вышеописанного, было сделано предположение о том, что замена носителя катализатора на цеолит в нейтральной форме, не содержащий кислотных центров Бренстеда, позволит сохранить стабильность катализатора при уменьшении доли побочных реакций. В качестве носителя был выбран цеолит  $\text{NaX}$ . На полученном методом пропитки и восстановления  $\text{NaBH}_4$  катализаторе было исследовано гидрирование пропионитрила, бутиронитрила, изобутиронитрила и валеронитрила в темпера-

турном интервале 120–260 °С и атмосферном давлении. При этом наибольшая конверсия исходных нитрилов во всех случаях достигается при температурах 200–220 °С. Состав и строение прородуктов подтверждались ГЖХ и хромато-масс-спектрометрией. Установлено, что основными продуктами реакции являются симметричные диалкиламины с выходом 64–97 %. Побочно образовывались соответствующие третичные амины.



Наибольшая селективность (97 %) по диалкиламину достигается при гидрировании изобутиронитрила, ввиду стерических затруднений при образовании триизобутиламина. Для нитрилов нормального строения  $\text{C}_3\text{-C}_4$  наблюдается примерно равные результаты (85–89 %), в то время как для валеронитрила отмечен более низкий выход диалкиламина (65 %). Это объясняется тем фактом, что последний имеет температуру кипения 202–203 °С и находится частично в жидкой фазе, за счет чего увеличивается время пребывания в реакторе и, следовательно, степень превращения дипентиламина в трипентиламин.

Катализатор не показал потери активности в течение 15 часов непрерывной работы.

Таким образом, был разработан способ селективного катализитического гидрирования алифатических нитрилов в соответствующие вторичные амины в присутствии никель-цеолитного катализатора.

#### Экспериментальная часть

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

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе «Кристаллокс-4000М»  $t_h = 100\text{--}210$  °С,  $t_{\text{исп}} = 250$  °С, полярная колонка HP-5,  $l_{\text{кол}} = 50$  м,  $d_{\text{кол}} = 0.32$  мм, газ-носитель – азот, детектор – ПИД,  $t_{\text{пид}} = 250$  °С.

#### Приготовление катализатора

Навеску цеолита  $\text{NaX}$  (ТУ 2163-003-21742510-2004) диаметром 1–1,5 мм, 2 г пропитывали водным раствором 0,5 г хлорида никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

в 4 мл воды в течение 1 суток. Пропитанный носитель отфильтровывали, промывали дистиллированной водой несколько раз. Ионы никеля восстанавливали  $\text{NaBH}_4$ , 3 порциями по 0,1 г при температуре 22–25 °С в течение 2–3 минут на порцию.

### Проведение эксперимента

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

**Ди-*n*-пропиламин.** Удельная скорость подачи водорода – 2000 л/(кг<sub>кат</sub>·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 0,9 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается пропионитрил. Температура – 220 °С. Конверсия пропионитрила – 100 %. Селективность синтеза составляет 89 %. Выход продукта – 89 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 102.0 (76) [M+1], 100.8 (7) [M], 72.0 (100), 44.0 (87), 41.1 (32), 43.0 (27), 42.0 (17).

**Ди-*n*-бутиламин.** На катализатор подается водород с расходом 2000 л/(кг<sub>кат</sub>·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 1,8 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается бутиронитрил. Температура синтеза составляет 200 °С. Конверсия бутиронитрила – 100 %. Селективность – 85 %. Выход продукта – 85 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 130.0 (26) [M+1], 128.7 (2) [M], 44.1 (100), 85.9 (39), 41.1 (31), 42.0 (17), 57.0 (62), 43.0 (5).

**Ди-изо-бутиламин.** На катализатор подается водород с расходом 2000 л/(кг<sub>кат</sub>·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с расходом 2,7 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается изо-бутиронитрил. Температура синтеза составляет 220 °С. Конверсия изо-бутиронитрила – 100 %. Селективность – 97 %. Выход продукта – 97 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 130.0 (16) [M+1], 128.7 (2) [M], 86.0 (100), 57.0 (30), 41.0 (30), 44.0 (19), 42.1 (10).

**Ди-*n*-пентиламин.** На катализатор подается водород с расходом 1500 л/(кг<sub>кат</sub>·ч). Одновременно с водородом прямоточно с ним с рас-

ходом 0,9 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается валеронитрил. Температура синтеза составляет 200 °С. Конверсия валеронитрила – 99 %. Селективность – 65 %. Выход продукта – 64 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ),  $m/e$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 158.0 (36) [M+1], 156.8 (2) [M], 44.0 (100), 100.0 (47), 43.0 (12), 41.0 (9).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10. p. 1040 – 1041.
2. Nitrile hydrogenation on solid catalysts – new insights into the reaction mechanism / J. Krupka, J. Pasek // *Current Organic Chemistry*, 2012, 16. – p.988-1004
3. Catalytic hydrogenation of butyronitrile / H. Greenfield // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1967, 6, p. 142-144.
4. Activity and selectivity of cobalt, nickel and copper catalysts for hydrogenation of lauronitrile/ J. Pasek, N. Kostova, B. Dvorak // *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, p. 1011-1022.
5. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // *Catalysis Letters*. 2016, V. 146, N. 1. p. 109 – 116
6. Попов, Ю. В. Газофазное гидрирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на подложку / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 38–43.*
7. Попов, Ю. В. Изучение реакции гидрирования бензонитрила в присутствии гетерогенного никелевого катализатора / Ю. В. Попов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 34–38.*
8. Попов, Ю. В. Восстановительное аминирование нитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на алюмосиликатный носитель / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, П. М. Ширханян // *Известия ВолгГТУ : научный журнал № 3 (198) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 4). – С. 37–40.*

### REFERENCES

1. The reductive amination of aldehydes and ketones and the hydrogenation of nitriles: mechanistic aspects and selectivity control / S. Gomez, J. A. Peters, T. Maschmeyer // *Adv. Synth. Catal.* 2002, V. 344, N. 10. p. 1040 – 1041.
2. Nitrile hydrogenation on solid catalysts – new insights into the reaction mechanism / J. Krupka, J. Pasek // *Current Organic Chemistry*, 2012, 16. – p.988-1004
3. Catalytic hydrogenation of butyronitrile / H. Greenfield // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1967, 6, 142-144.
4. Activity and selectivity of cobalt, nickel and copper catalysts for hydrogenation of lauronitrile/ J. Pasek, N. Kostova, B. Dvorak // *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1981, 46, 1011-1022.

5. Selective production of benzylamine via gas phase hydrogenation of benzonitrile over supported Pd catalysts / Y. Hao, M. Li, F. Cardenas-Lizana, M. A. Keane // Catalysis Letters. 2016, V. 146, N. 1. p. 109 – 116

6. Gazofaznoe gidrirovanie karbonitrilov v prisutstvii nikelевого катализатора, nanesyonnogo na podlozhku/ Yu.V. Popov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; V. 4). – p. 34 – 38.

7. Izuchenie reakcii gidrirovaniya benzonitrila v prisutstvii geterogenного nikelевого катализатора / Yu.V. Popov,

S.E. Latyshova, A.O. Panov, M.Yu. Pletneva // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 (199) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; V. 4). – p. 34 – 38.

8. Vosstanovitel'noe aminirovanie nitrilov v prisutstvii nikelевого катализатора, nanesyonnogo na alyumosilikatnyj nositel' / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, P.M. Shirkhanyan // Izvestiya VolgGTU : mezhvuz. sb. nauch. st. № 3 (198) / VolgGTU. – Volgograd, 2017. – (Seriya «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov» ; V. 4). – p. 37 – 40.

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

**SELECTIVE SYNTHESIS OF DIALKYLAMINES BY NITRILE HYDROGENATION OVER NICKEL-ZEOLITE CATALYST**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract:** The process of hydrogenation of aliphatic nitriles over nickel nanoparticles supported on NaX zeolite has been studied. on the basis of data obtained the new method of synthesis of dialkylamines with yield up to 97% has been developed

**Keywords:** catalysis, nickel, zeolite, nitriles, amines, selective hydrogenation of nitriles.

УДК 547.426 + 547.915.5

*E. Г. Бирюкова, Г. А. Савин*

**2-ГИДРОКСИМЕТИЛ-2-НИТРО-1,3-ПРОПАНДИОЛ  
В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АНАЛОГОВ ФОСФОЛИПИДОВ**

**Волгоградский государственный социально-педагогический университет**

E-mail: gasavin@mail.ru

Синтезированы новые, неизвестные ранее аналоги фосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиола (триметилолнитрометана). Исследован процесс фосфорилирования ацетальных производных триола алифатическими соединениями трехвалентного фосфора. Изучены реакции прямого ацилирования фосфоацеталей защищенного полиола хлорангидридом пальмитиновой кислоты.

**Ключевые слова:** 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиол, триметилолнитрометан, фосфиты, амидо-фосфиты, фосфолипиды, тио- и сelenоаналоги фосфолипидов, фосфатидные кислоты.

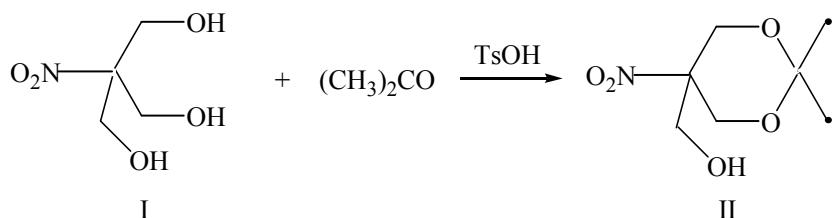
Липиды – низкомолекулярные природные вещества, которые выполняют важные функции в живой клетке. Поэтому весьма актуальным является синтез этих веществ для изучения не только их биологической роли, но и для использования их в медицине, косметологии, технике и других сферах человеческой деятельности. В связи с этим в последние годы были получены аналоги, отличающиеся от природных липидов целым рядом структурных особенностей. Так, были получены фосфолипидные ансамбли с целью использования их в одной из успешно развивающихся областей физико-химической биологии – мембранологии [1, 2]. С этой же целью был синтезирован новый мембранный зонд липидной природы [3].

Немаловажное значение также имеет применение липидов для приготовления липосом [4, 5] и изучения их свойств. Кроме того, был осуществлен синтез новых типов липидных структур – так называемых пептидофосфолипидов, которые успешно применены в энзимологии для изучения ферментативной активности фосфолипазы A<sub>2</sub> [6]. Особого внимания заслуживает возможность использования веществ липидной природы в медицине для лечения злокачественных новообразований [7]. Таким образом, спектр применения липидов в последние годы достаточно расширился, что явилось причиной пристального внимания к ним со стороны исследователей, прежде всего, химиков-синтетиков [8].

Данная работа служит продолжением ранее начатых исследований по синтезу полиольных аналогов неглицериновых фосфолипидов [9–11] и посвящена получению новых, неизвестных ранее содержащих серу и селен фосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-

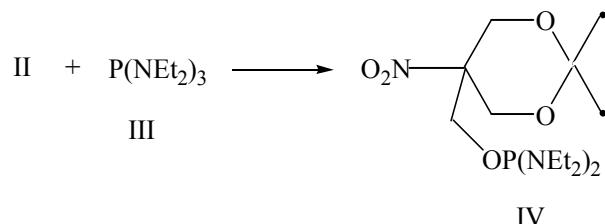
пропандиола (триметилолнитрометана).

В качестве исходного вещества использовали легкодоступный нитротриол (I), который на первом этапе работы обрабатывали ацетоном и превращали в изопропилиденовое производное (II).



Реакцию проводили при комнатной температуре, в присутствии катализитических количеств *n*-толуолсульфокислоты, за 8–12 ч. Ход реакции контролировали с помощью ТСХ. Кеталь (II) очищали перегонкой в вакууме (1 мм рт. ст.). Выход его составлял 70 %.

Защищенный полиол (II) далее вводили в реакцию фосфорилирования с гексаэтилтриамидом фосфористой кислоты (III), в результате чего получали диамидофосфит (IV).

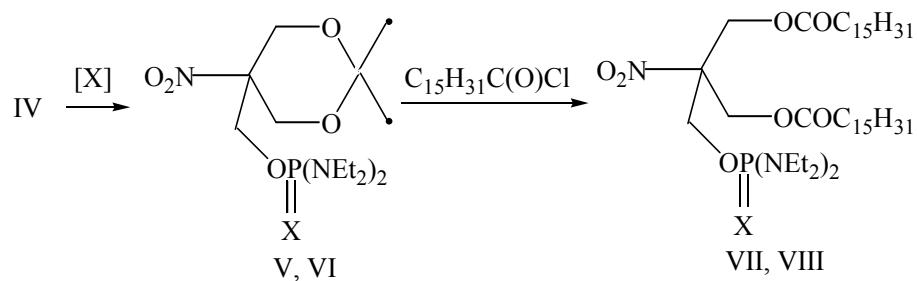


Фосфорилирование ацетала (II) проводили при 90–100 °C с отгонкой выделяющегося ди-

этиламида в слабом вакууме (380 мм рт. ст.). Образование фосфита (IV) контролировали с помощью метода ЯМР <sup>31</sup>P спектроскопии.

Затем фосфит (IV) без выделения и предварительной очистки обработкой серой или селеном переводили в фосфаты (V, VI). Реакции осуществляли в растворе безводного бензола при 20 °C за 8–12 ч. Тион- (V) и селенонфосфаты (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выходы соединений (V, VI) достигали 60 %.

Для превращения фосфоацеталей (V, VI) в липиды (VII, VIII) их подвергали реакции прямого ацилирования хлорангидридом пальмитиновой кислоты. Реакции проводили в безводном хлороформе при комнатной температуре за 8–12 ч. Продукты (VII, VIII) очищали колоночной хроматографией, элюент – бензол. Выходы фосфолипидов (VII, VIII) составляли около 50 %.



X = S (V, VII), Se (VI, VIII).

Таким образом, синтезированы новые, неизвестные ранее аналоги фосфолипидов на основе 2-гидроксиметил-2-нитро-1,3-пропандиола (триметилолнитрометана). Следует отметить, что структурной особенностью фосфолипидов на основе указанного многоатомного спирта является наличие в их молекулах нитрогруппы,

а также разветвленного углеродного фрагмента. Поэтому эти аналоги могут быть использованы в энзимологии для изучения катализитической активности фосфолипаз, в мембраниологии для исследования влияния этих радикалов на способность к мицеллообразованию и в других отраслях физико-химической биологии.

### Экспериментальная часть

*(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метанол (II).* К суспензии 7,56 г триола (I) в 100 мл ацетона добавляли 0,05 г *n*-толуолсульфокислоты и смесь выдерживали 24 ч при комнатной температуре, затем реакционную смесь нейтрализовывали карбонатом натрия, растворитель отгоняли, а остаток перекристалзовывали из бензола. Выход 6,7 г (70 %); т. пл. 100–102 °C; R<sub>f</sub> 0,34 (хлороформ – метанол, 10:1). Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м. д.): 1,41 с, 1,45 с (6H, CH<sub>3</sub>); 2,01 уш. с (1H, OH); 4,05 д, 4,40 д (4H, COCH<sub>2</sub>C); 4,12 с (2H, CH<sub>2</sub>OH). Найдено, %: C 44,02; H 6,86; N 7,40. C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 43,98; H 6,85; N 7,33.

*(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидофосфит (IV).* К 5,74 г ацетала (II) добавляли 7,41 г гексаэтилтриамида фосфористой кислоты (III) (мольное соотношение 1:3) и смесь нагревали 2 ч при 90–100 °C, отгоняя выделяющийся диэтиламин в слабом вакууме (380 мм рт. ст.). Затем избыток триамида (III) отгоняли, а продукт (IV) использовали в дальнейшем без предварительной очистки. R<sub>f</sub> 0,3 (бензол-диоксан, 10:1). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, δ, м. д.): 134,0 с.

*(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидотионфосфат (V).* К 3,65 неочищенного фосфита (IV) в 20 мл сухого бензола добавляли 0,5 г серы. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, затем избыток серы отфильтровывали, растворитель отгоняли, а тионфосфат (V) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 2,42 г (61 %); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,4980; R<sub>f</sub> 0,56 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м. д.): 1,03 т (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 1,32 с, 1,34 с (6H, CCH<sub>3</sub>); 2,96 м (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 3,89 д, 4,25 д (4H, CCH<sub>2</sub>OC); 4,15 д [2H, CH<sub>2</sub>OP, <sup>3</sup>J(HP) 4,91 Гц]. Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, δ, м. д.): 79,0 с. Найдено, %: C 45,29; H 8,08; N 10,63. C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PS. Вычислено, %: C 45,33; H 8,11; N 10,57.

*(2,2-Диметил-5-нитро-1,3-диоксан-5-ил)метил-N,N,N',N'-тетраэтилдиамидоселенонфосфат (VI).* К 3,65 неочищенного фосфита (IV) в 20 мл сухого бензола добавляли 1,0 г селена. Смесь оставляли на 24 ч при комнатной температуре, затем избыток селена отфильтровывали, растворитель отгоняли, а селенонфосфат (VI) выделяли на колонке с силикагелем, элюент – бензол. Выход 2,62 г (59 %); n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1,5024; R<sub>f</sub> 0,56 (бензол – диоксан, 10:1). Спектр ПМР

аналогичен спектру тионфосфата (V). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, δ, м. д.): 81,0 с, сателлиты с <sup>1</sup>J(PSe) 845 Гц. Найдено, %: C 40,42; H 7,23; N 9,70. C<sub>15</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PSe. Вычислено, %: C 40,54; H 7,26; N 9,46.

*Бис(диэтиламидо)тионфосфат 2,2-ди(пальмитоилоксиметил)-2-нитроэтанола (VII).* К 2,0 г тионфосфата (V) в 20 мл сухого хлороформа добавляли 2,76 г пальмитоилхлорида, 0,005 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Затем смесь фильтровали, упаривали, а дипальмитоилтионфосфат (VII) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт бензолом. Выход 2,0 г (48 %); желтоватая маслообразная жидкость; R<sub>f</sub> 0,4 (гексан – диоксан, 5:1). Спектр ПМР (CCl<sub>4</sub>, δ, м. д.): 0,87 т (6H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>); 1,09 т (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 1,22 м [56H, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>]; 1,51 м (4H, OCOC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,18 т (4H, OCOC<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2,99 м [8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N, <sup>3</sup>J(HP) 12,5 Гц]; 3,82 с (4H, CCH<sub>2</sub>OCO); 4,08 д [2H, CH<sub>2</sub>OP, <sup>3</sup>J(HP) 4,90 Гц]; Спектр ЯМР <sup>31</sup>P аналогичен спектру соединения (V). Найдено, %: C 63,22; H 10,54; N 5,11. C<sub>44</sub>H<sub>88</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>PS. Вычислено, %: C 63,35; H 10,63; N 5,04.

*Бис(диэтиламидо)селенонфосфат 2,2-ди(пальмитоилоксиметил)-2-нитроэтанола (VIII).* К 2,22 г селенонфосфата (VI) в 20 мл сухого хлороформа добавляли 2,76 г пальмитоилхлорида, 0,005 г безводного хлорида цинка и выдерживали 8 ч при комнатной температуре. Затем смесь фильтровали, упаривали, а дипальмитоилселенонфосфат (VIII) выделяли на колонке с силикагелем, элюируя продукт бензолом. Выход 2,1 г (47,6 %); коричневатая маслообразная жидкость; R<sub>f</sub> 0,4 (гексан – диоксан, 5:1). Спектр ПМР аналогичен спектру соединения (VII). Спектр ЯМР <sup>31</sup>P аналогичен спектру соединения (VI). Найдено, %: C 59,82; H 10,02; N 4,81. C<sub>44</sub>H<sub>88</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>PSe. Вычислено, %: C 59,98; H 10,07; N 4,77.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Deborah A. Brown. PIP2Clustering: From model membranes to cells. // Chemistry and Physics of Lipids. 2015. Vol. 192. P. 33-40.
2. Kervin O. Evans, David L. Compton. Phosphatidyl-hydroxytyrosol and phosphatidyl-tyrosol bilayer properties. // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 202. P. 69-76.
3. Alekseeva A.S., Tretiakova D.S., Melnikova D.N., Molotkovsky Yu.G., Boldirev I.A. Novel fluorescent membrane probe 2,3;5,6-bis(cyclohexyl)-BODIPY-labeled phosphatidyl-choline. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2016. Vol. 42. № 3. P. 305-309.
4. Yogita P. Patil, Sameer Jadhav. Novel methods for liposome preparation. // Chemistry and Physics of Lipids. 2014. Vol. 177. P. 8-18.

5. *Sopan M. Phapal, Chandra Has, P. Sunthar.* Spontaneous formation of single component liposomes from a solution. // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 205. P. 25-33.

6. *Renato Rosseto, Joseph Hajdu.* Peptidophospholipids: Synthesis, phospholipase A<sub>2</sub> catalyzed hydrolysis, and application to development of phospholipid prodrugs. // Chemistry and Physics of Lipids. 2014. Vol. 183. P. 110-116.

7. *Claudia Ramprecht, Hannah Jaritz, Ingo Streith, Elfriede Zenzmaier, Harald Köfeler, Rainer Hofmann-Wellenhof, Helmut Schaider, Albin Hermetter.* Toxicity of oxidized phosphatidylcholines in cultured human melanoma cells. // Chemistry and Physics of Lipids. 2015. Vol. 189. P. 39-47.

8. *Dhilan C. Tribovane, Matthias S. Scholz.* Non-natural lipids: Synthesis and characterization of esters from *meta*-carborane-1-carboxylic acid. // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 208. In press.

9. *Савин, Г. А.* Синтез тио- и селеноаналогов фосфолипидов на основе 2-бутил-2-гидроксиметилпропандиола-1,3 / Г. А. Савин, О. М. Кутсемако // Биоорганическая химия. – 2005. – Т. 31. – № 4. – С. 414–419. (Savin G. A. and Kutsemako O. M. The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2005. Vol. 31. № 4. P. 372-377.).

10. *Савин, Г. А.* Синтез этириолофосфолипидов ацетального типа / Г. А. Савин // Биоорганическая химия. – 2006. – Т. 32. – № 5. – С. 559–560. (Savin G.A. Synthesis of Ethriolophospholipids of Acetal Type. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2006. Vol. 32. № 5. P. 504-505.).

11. *Савин, Г. А.* Синтез метриололипидов ацетального и фосфоциклического типов / Г. А. Савин // Биоорганическая химия. – 2008. – Т. 34. – № 6. – С. 822–826. (Savin G. A. Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methriolipids. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2008. Vol. 34. № 6. P. 739-742.).

## REFERENCES

1. *Deborah A. Brown.* PIP2Clustering: From model membranes to cells. // Chemistry and Physics of Lipids. 2015. Vol. 192. P. 33-40.
2. *Kervin O. Evans, David L. Compton.* Phosphatidylhydroxytyrosol and phosphatidyl-tyrosol bilayer properties. // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 202. P. 69-76.
3. *Alekseeva A.S., Tretiakova D.S., Melnikova D.N., Molotkovsky Yu.G., Boldirev I.A.* Novel fluorescent membrane probe 2,3,5,6-bis(cyclohexyl)-BODIPY-labeled phosphatidylcholine. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2016. Vol. 42. № 3. P. 305-309.
4. *Yogita P. Patil, Sameer Jadhav.* Novel methods for liposome preparation. // Chemistry and Physics of Lipids. 2014. Vol. 177. P. 8-18.
5. *Sopan M. Phapal, Chandra Has, P. Sunthar.* Spontaneous formation of single component liposomes from a solution // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 205. P. 25-33.
6. *Renato Rosseto, Joseph Hajdu.* Peptidophospholipids: Synthesis, phospholipase A<sub>2</sub> catalyzed hydrolysis, and application to development of phospholipid prodrugs. // Chemistry and Physics of Lipids. 2014. Vol. 183. P. 110-116.
7. *Claudia Ramprecht, Hannah Jaritz, Ingo Streith, Elfriede Zenzmaier, Harald Köfeler, Rainer Hofmann-Wellenhof, Helmut Schaider, Albin Hermetter.* Toxicity of oxidized phosphatidylcholines in cultured human melanoma cells. // Chemistry and Physics of Lipids. 2015. Vol. 189. P. 39-47.
8. *Dhilan C. Tribovane, Matthias S. Scholz.* Non-natural lipids: Synthesis and characterization of esters from *meta*-carborane-1-carboxylic acid. // Chemistry and Physics of Lipids. 2017. Vol. 208. In press.
9. *Savin G. A. and Kutsemako O. M.* The Synthesis of Thio- and Selenoanalogues of Phospholipids on the Basis of 2-Butyl-2-Hydroxymethyl-1,3-Propanediol. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2005. Vol. 31. № 4. P. 414-419.
10. *Savin G.A.* Synthesis of Ethriolophospholipids of Acetal Type // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2006. Vol. 32. № 5. P. 504-505.
11. *Savin G. A.* Synthesis of Acetal and Phosphocyclic Methriolipids // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2008. Vol. 34. № 6. P. 739-742.

*E. G. Birukova, G. A. Savin*

## 2-HYDROXYMETHYL-2-NITRO-1,3-PROPANEDIOL IN THE SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF PHOSPHOLIPIDS

State Socio-Pedagogical University, Volgograd

**Abstract.** Previously unknown analogs of thionphospholipids on the basis of 2-hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol (trismethylolnitromethane) were obtained. In these synthesis phosphor(III) compound – hexaethyltrisamidophosphite – was used as phosphorylated reagent. At the final stage phosphoacetals of 2-hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol were direct acylated by stearoyl chloride. New analogs of thionphospholipids have some structural features of molecules and can be valuable synthetic intermediates in various biophysical researches.

**Keywords:** 2-hydroxymethyl-2-nitro-1,3-propanediol, phosphites, amidophosphites, phospholipids, thio- and selenophospholipids, phosphatydic acids.

УДК 547.26

**A. И. Рахимов, А. В. Мирошниченко, О. О. Тужиков, О. Н. Кутыга**  
**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 3-ХЛОРМЕТОКСИ-1,1,2,2-ТЕТРАФТОРПРОПАНА**

Волгоградский государственный технический университет

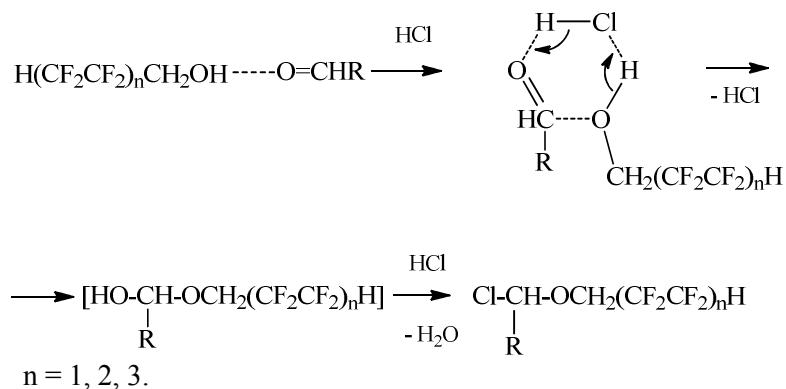
E-mail: organic@vstu.ru

Проведен синтез 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана взаимодействием 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 с параформальдегидом и хлористым водородом. Исследованы влияние условий на выход продукта и свойства фторированного  $\alpha$ -хлорэфира.

**Ключевые слова:**  $\alpha$ -хлорполифторалкиловый эфир, 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропан, 2,2,3,3-тетрафторпропанол-1, параформальдегид,  $\alpha$ -хлорэфиры.

Получение  $\alpha$ -хлорэфиров действием галоидводородов на альдегидо-спиртовые смеси является самым распространенным методом и известно как метод Анри-Литтершайда [1].  $\alpha$ -Хлорполифторалкиловые эфиры синтезированы ранее реакцией полифториро-

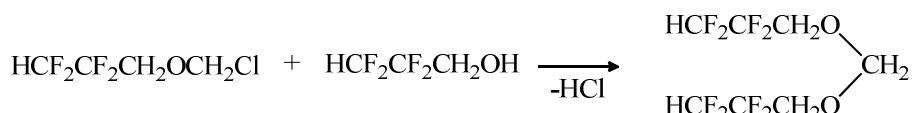
ванных спиртов с алифатическими альдегидами и хлористым водородом [2, 3]. Установлено, что с уксусным, пропиловым, н-бутиловым и н-пентиловым альдегидами выход  $\alpha$ -хлорполифторалкиловых эфиров достигает 60–71 %:



Реакцию проводили в хлороформе при эквимолярном соотношении спирт – альдегид, пропуская через реакционную смесь десятикратный избыток хлористого водорода в течение 2–2,5 часов, при температуре  $-5$  –  $+5$  °C. После окончания реакции избыточное количество хлористого водорода отдували током инертного газа (азот или воздух). Водный слой

отделяли, органический – сушили сернокислым магнием, после удаления растворителя остаток перегоняли в вакууме.

Однако хлорметиловые эфиры в тех же условиях получить не удалось – реакция идет преимущественно с образованием ацеталия, видимо, образующийся хлорэфир реагирует со спиртом [4]:



Целью нашего исследования стало изучение влияния условий на протекание реакции и повышение выхода  $\alpha$ -хлорэфира на примере синтеза 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана.

Формальдегид в реакции можно использовать в виде водного раствора, раствора параформальдегида или триоксана [1]. Так как при-

менение водного раствора требует расхода значительного количества хлороводорода для насыщения воды, кроме того, фторированный спирт плохо растворяется в воде, нами был использован параформальдегид, полученный выпариванием раствора под вакуумом, реакцию проводили в растворе хлороформа.

Было установлено, что наибольший выход 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана (50 %) достигается при следующих условиях:

1) формальдегида берется не менее, чем в 1,5 раза больше необходимого по реакции;

2) инертный растворитель, например хлороформ, в котором хорошо растворяется хлороводород, фторированный спирт и хлорэфир, берется, как минимум, по массе, равной массе реагентов;

3) температура реакции поддерживается в пределах 0–10 °C, при повышении температуры увеличивается выход ацетала;

4) желательно дозировать раствор полифторированного спирта в реакционную смесь при медленном пропускании сухого хлористого водорода.

Увеличение времени пропускания тока хлористого водорода через реакционную смесь, а также перегонка полученного 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана в вакууме увеличивают выход до 50 %.

3-Хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропан представляет собой бесцветную подвижную жидкость, достаточно устойчивую в отсутствии влаги. В присутствии же даже небольших количеств воды быстро разлагается при нагревании, образуя 2,2,3,3-тетрафторпропанол, формальдегид и хлористый водород. 3-Хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропан нерастворим в воде, хорошо растворяется в большинстве органических растворителей.  $\alpha$ -Хлорэфиры являются очень реакционноспособными алкилирующими реагентами с органическими нуклеофилами (спиртами, алкоголятами, карбоксилатами) [2–6]. Из-за этого, как видим, и снижается его выход в реакции – 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропан реагирует с исходным 2,2,3,3-тетрафторпропанолом, образуя ди-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метан.

Строение полученного хлорэфира доказано ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопией. В ЯМР  $^1\text{H}$ -спектрах  $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2$ -группа идентифицируется двумя характерными сигналами протонов  $\text{HCF}_2$ -группы и  $\text{CF}_2\text{CH}_2$ -группы. Протон  $\text{HCF}_2$ -группы в результате ближнего и дальнего взаимодействий с атомами фтора проявляется в виде симметричного триплета триплетов с положением  $\delta = 5.79$  м. д. для центрального сигнала центрального триплета. Значение констант спин-спинового взаимодействия составляют  $J_{\text{H-F}} = 53.1$  Гц и для  $J_{\text{HC-CF}} = 5.2$  Гц. Группа  $-\text{CH}_2-$  образует триплет с  $\delta = 3.83$  м. д.,  $J = 12.6$

Гц. Сигнал группы  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  представлен в виде синглета в области  $\delta = 4.71$  м. д.

В ИК-спектре имеется полоса поглощения с частотой  $648 \text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям  $\text{C}-\text{Cl}$ -группы в  $\alpha$ -хлорэфирах, полосы в области  $1000$ – $1400 \text{ cm}^{-1}$  характерны для колебаний  $\text{CF}_2$ ,  $\text{CF}_2$ -групп.

Таким образом, определены условия синтеза 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана: применение избытка параформальдегида, медленное пропускание хлороводорода и дозирование спирта позволяет повысить выход продукта до 50 %. Ввиду высокой реакционной способности  $\alpha$ -хлорэфира предпочтительно использовать его в реакциях с нуклеофилами без дополнительной очистки (перегонки).

### Экспериментальная часть

ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры веществ снимались на приборе Mercury-300 (Varian), рабочая частота 300 МГц, внутренний стандарт тетраметилсилан, растворитель – четыреххлористый углерод. ИК-спектры полученных веществ снимали на приборе «Spekord-M82» в тонком слое (жидкая пленка).

### Синтез 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана

В реактор, представляющий собой цилиндрическую колонку с фильтром Шотта на дне и отводами сверху и снизу, загрузили растертый порошок параформальдегида 3.3 г (0.11 моль) и 10 мл хлороформа, охладили на ледяной бане и дозировали раствор 7.3 г (0.055 моль) 2,2,3,3-тетрафторпропанола-1 в 5 мл хлороформа (в течение 1 ч), при медленном пропускании сухого хлороводорода. Затем продолжали пропускать хлористый водород, поддерживая температуру 0–5 °C. После окончания реакции избыточное количество хлористого водорода отдували током осущененного воздуха, избыток параформальдегида отделяли фильтрованием. После выдержки над осушителем и отгонки растворителя продукты перегоняли в вакууме. Получили: 4.9 г (50 %) 3-хлорметокси-1,1,2,2-тетрафторпропана, т.кип. 47–50 °C (100 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.3410,  $d_{20}^4$  1.4030 и 1.78 г (11.7 %) ди-(2,2,3,3-тетрафторпропокси)метана, т.кип. 78–80 °C (20 мм рт. ст.),  $n_D^{20}$  1.3370,  $d_{20}^4$  1.4860 [4].

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Поконова, Ю. В. Галоидэфиры. Способы получения, свойства, применение / Ю. В. Поконова. – М.: Химия, 1966. – 339 с.
- Рахимов, А. И. Синтез  $\alpha$ -хлорполифторалкиловых эфиров и ацеталей на их основе / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга, А. А. Бакшава // ЖОХ. – 2011. – Т. 81. – Вып. 3. – С. 463–466.

3. Рахимов, А. И. а-Галогеналкиловые эфиры и ацетали на основе 1,1,5-тригидроперфторпентан-1-ола [Электронный ресурс] / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга, А. В. Мирошниченко, Тхи Бик Хань Нгуен // Fluorine Notes (Фторные заметки) : on-line журнал. - 2012. - № 1 (январь-февраль). - С. URL : [http://notes.fluorine1.ru/public/2012/1\\_2012/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2012/1_2012/letters/rusindex.html).

4. Рахимов, А. И. Синтез ди(1,1,3-тригидроперфторпропоксиметана и этана / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга, А. А. Бакшава // ЖОХ – 2009. – Т. 79. – Вып. 11. – С. 1926–1927.

5. Рахимов, А. И. Влияние тригидроперфторалкильной группы на кинетические параметры этанолиза а-хлорперфторалкиловых эфиров / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 13). – С. 19–21.

6. Рахимов, А. И. Синтез и гидрофобные свойства полифтораллоксистилакрилатов и метакрилатов / А. И. Рахимов, О. Н. Кутыга // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 68–70.

#### REFERENCES

1. Pokonova, J. V. Halogen ethers. Methods of preparation, properties and application - Moscow: Khimiya. – 1966. – 339 p.
2. Rakhimov, A.I. Synthesis of  $\alpha$ -chloropolyfluoroalkyl ethers and acetals based on them / A. I. Rakhimov, O. N. Kutyga, A. A. Bakshaeva // Russian Journal of General Chemistry. – 2011. – vol. 81. , Iss. 3. – p. 559–561.

3. Rakhimov, A. I. а -Halogenalkyl ethers and acetals based on 1,1,5-trihydroperfluoro pentane-1-ol / A. I. Rakhimov, O. N. Kutyga, A. V. Miroshnichenko, Nguyen Thi Bik Han // Fluorine Notes. - 2012. - № 1 [http://notes.fluorine1.ru/public/2012/1\\_2012/letters/rusindex.html](http://notes.fluorine1.ru/public/2012/1_2012/letters/rusindex.html).

4. Rakhimov, A.I. Synthesis of di(1,1,3-trihydroperfluoropropoxy)methane and di(1,1,3-trihydroperfluoropropoxy)ethane / A. I. Rakhimov, O. N. Kutyga, A. A. Bakshaeva // Russian Journal of General Chemistry. – 2009. – vol. 79. , Iss. 11. – p. 2452.

5. Rakhimov, A.I. Vliyanie trigidroperftoralkilnoy gruppy na kineticheskie parametry etanoliza  $\alpha$ -khlorperftoralkilovykh efirov / A. I. Rakhimov, O. N. Kutyga // Izvestiya VolgGTU. Seriya «Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov». Vyp. 13 : mezhvuz. sb. nauch. st. / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – № 22 (149). – S. 19 – 21.

6. Rakhimov, A.I. Sintez i hidrofobnye svoystva poliftoralkoksietilakrilatov i metakrilatov / A. I. Rakhimov, O. N. Kutyga // Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. – Volgograd, 2016. – № 12 (191). – С. 68 – 70.

**A. I. Rakhimov, A. V. Miroshnichenko, O. O. Tuzhikov, O. N. Kutyga**

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-CHLOROMETOXY-1,1,2,2-TETRAFLUOROPROPANE

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The synthesis of 3-chloromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoropropane by the reaction of 2,2,3,3-tetrafluoropropanol-1 with paraformaldehyde and hydrogen chloride was carried out. The effect of the conditions on the yield of the product and the properties of the fluorinated  $\alpha$ -chloroalkyl ethers was studied.

**Keywords:**  $\alpha$ -chloropolyfluoroalkyl ether, 3-chloromethoxy-1,1,2,2-tetrafluoropropane, 2,2,3,3-tetrafluoropropanol-1, paraformaldehyde,  $\alpha$ -chloroalkyl ethers.

УДК 547.715.315.5 : 547.25.097.3

**B. A. Бабкин<sup>1</sup>, Д. С. Андреев<sup>1</sup>, А. В. Игнатов<sup>1</sup>, К. Ю. Прочухан<sup>2</sup> Е. С. Титова<sup>3</sup>,  
А. И. Рахимов<sup>3</sup>, Н. А. Рахимова<sup>3</sup>, О. В. Стоянов<sup>4</sup>, Г. Е. Заиков<sup>5</sup>**

#### ПОТЕНЦИАЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ ЭНЕРГИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОМЕРА КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПЕНТЕНА-1 С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

<sup>1</sup> Себряковский филиал Волгоградского государственного технического университета

<sup>2</sup> Башкирский государственный университет

<sup>3</sup> Волгоградский государственный технический университет

<sup>4</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет

<sup>5</sup> Институт биохимической физики РАН

E-mail: babkin\_v.a@mail.ru

Впервые построена многомерная поверхность потенциальной энергии взаимодействия мономера катионной полимеризации пентена-1 с серной кислотой в гильбертовом пространстве. Обнаружено два пути реакции. Первый путь представлен взаимодействием пентена-1 с серной кислотой с образованием сернистой кислоты и 1-пентен-1-ола. Реакция экзотермическая. Энергетический барьер первой реакции равен 173 кДж/моль, тепловой эффект равен -467 кДж/моль. Второй путь реакции представлен реакцией инициирования полиме-ризации пентена-1 под действием серной кислоты с атакой  $\beta$ -углеродного атома субстрата с формированием активного центра карбкатион  $[C_5H_{11}]^+$  – противоион  $[SO_4H]^-$ . Реакция экзотермическая. Энергетический барьер второй реакции 257 кДж/моль. Тепловой эффект равен -45 кДж/моль. Первая реакция энергетически выгоднее второй.

**Ключевые слова:** потенциальная поверхность, пентен-1, серная кислота, механизм инициирования, активный центр.

Пентен-1 – классический мономер катионной полимеризации олефинов. Он хорошо исследован экспериментальными физико-химическими методами. Идентифицируют пентен-1 по ИК-спектрам [1]. Несмотря на это до сих пор механизмы элементарных актов электрофильной реакции инициирования полимеризации (олигомеризации, теломеризации), роста и обрыва материальной цепи на электронном наноуровне не изучены. Знание механизмов элементарных актов позволит получать более качественные полимеры, в том числе и с заранее заданными свойствами. Открытыми остаются вопросы катализа, природы активных центров, растворителей, активности, селективности этих олефинов. В связи с этим целью настоящей работы является исследование механизма инициирования одного из весьма интересных изомеров пентенов – пентена-1 в присутствии часто используемого на практике катализатора – серной кислоты для получения различных полимеров, используемых в строительстве через расчет потенциальной поверхности взаимодействия пентена-1 с  $H_2SO_4$  [1].

### Методическая часть

Потенциальная поверхность взаимодействия пентена-1 с  $H_2SO_4$  квантово-химическим методом MNDO. Этот метод был выбран потому, что в нем подобранные параметры позволяют воспроизводить энергетические характеристики химических реакций наиболее корректно. Оптимизация выполнялась по всем параметрам на каждом шаге реакции градиентным методом (программа Firefly, которая частично основана на исходном коде GAMESS (US) [2, 3]). Принципы построения поверхности взаимодействия пентена-1 и  $H_2SO_4$  аналогичны методике, представленной в работах [4, 5]. Для визуального дизайна механизма исследуемой реакции использовалась программа MacMolPt [6].

### Результаты расчетов и их обсуждение

Потенциальная энергия взаимодействия пентен-1 с серной кислотой выполнялась по двум координатам реакции: первая –  $R_{H16C2}$ , а вторая –  $R_{O17C1}$  (см. рис. 4). Исходная модель взаимодействия пентена-1 с серной кислотой по первому и второму направлению показана на рис. 1. Конечная модель взаимодействия по первому направлению показана на рис. 2, а конечная модель взаимодействия по второму направлению представлена на рис. 3. Потенци-

альная поверхность энергии взаимодействия серной кислоты с пентеном-1 изображена на рис. 4. Энергетический профиль первого пути реакции представлен на рис. 5, вдоль второго пути – рис. 7. График изменения зарядов вдоль первого пути реакции показан на рис. 6, вдоль второго пути на рис. 8.

На основании анализа рис. 1–8, предложен механизм реакции по первому и второму направлениям. В случае реакции пентена-1 с серной кислотой видно, что вдоль координат  $R_{H16C2}$  и  $R_{O17C1}$  происходит ориентация гидроксильной группы  $H16-O17$  параллельно двойной связи  $C1-C2$  пентена-1. При координате реакции  $R_{O17C1}$ , равной 1,77, возможен отрыв гидроксильной группы от молекулы серной кислоты с последующим присоединением к  $C1$ -пентена-1 и образованием 1-пентен-1-ола. Параллельно двойная связь серной кислоты  $S18-O20$  перестраивается в одинарную. При этом  $H7$  отрывается от пентена-1 и присоединяется к  $O20$ , образуя конечную структуру в виде молекулы сернистой кислоты. При приближении молекулы серной кислоты к молекуле пентена-1 вдоль выбранных координат реакции существенно не изменяются заряды на атомах  $C1$  и  $C2$  вплоть до 18–19 стадий взаимодействия (см. рис. 6). На 20–22 стадиях (в момент разрыва связи  $S18-O17$  и трансформация  $\pi$ -связей в  $\sigma$ -связи) заряды  $q_{C1} (>0)$  и  $q_{C2} (<0)$  резко возрастают с +0,052 до +0,138 и -0,044 и +0,168 соответственно. При этом заряд на атоме  $S18 (>0)$  в процессе реакции уменьшается с 1,746 до 1,376. Из рис. 5 видно, что реакция по первому направлению носит барьерный характер. Энергетический барьер равен 173 кДж/моль, а тепловой эффект реакции равен -467 кДж/моль. Очевидно, что реакция носит экзотермический характер. Анализ рисунков относящихся ко второму направлению реакции (рис. 3, рис. 7, рис. 8) указывает на то, что инициирующая частица  $H_{16}^+$ , отрывающаяся от серной кислоты на 18 стадии атакует не  $C_\alpha$ -углеродный атом пентена-1, а  $C_\beta$ -углеродный атом, поскольку отрицательный заряд на этом атоме (-0,135) гораздо больше, чем на  $C_\alpha$  (-0,047). Это вероятно связано тем, что, во-первых, реакция идет не по правилу Марковникова, а во-вторых, кулоновская энергия взаимодействия протона с  $C_\alpha$  и  $C_\beta$  имеет приоритет по сравнению с обменной энергией взаимодействия. Положительный заряд на атоме  $H16$  (инициирующая частица) уменьшается с +0,25 вдоль координат реакции до +0,162 (см.

рис. 8). То есть в отличие от реакций, которые происходят по правилу Марковникова, происходит не увеличение кислотной силы в момент их взаимодействия, а наоборот, происходит ее уменьшение (от  $pK_a=5,3$  до  $18,3$ ). По ходу реакции отрицательный заряд на  $C_a$  уменьшается с  $-0,047$  до  $-0,009$ , и на 11 стадии меняет знак с минуса на плюс, достигая на 17 стадии значения  $+0,375$ , что указывает на формирование карбкатиона  $C_5H_{11}^+$  (см. рис. 8). Отрицательный заряд на атоме  $C_2$  при этом изменяется по ходу реакции с  $-0,135$  до  $-0,23$ . Отрицательный заряд на атоме  $O_{17}$  в ходе реакции увеличивается с  $-0,48$  до  $-0,67$  (см. рис. 8). Это приводит к соединению и формированию с атомом  $C_1$  противоиона  $[O_{17}O_{19}O_{20}O_{21}H_{22}S_{18}]^-$ . Процесс сопровождается разрывом связи  $O_{17}-O_{20}$ , двойная связь  $C_1-C_2$  превращается в одинарную, образуются связи  $C_2-H_{17}$  и  $C_1-O_{17}$ , а одинарная связь  $S_{18}-O_{20}$  превращается в двойную. Эти процессы вероятно происходят одновременно и согласованно. Из рис. 7 видно, что второе направление реакции носит барьерный характер. Энергетический барьер этого направления равен  $257$  кДж/моль, тепловой эффект в данном случае равен  $-45$  кДж/моль. Вышеописанная реакция второго направления, вероятно, представляет собой реакцию согласованных взаимодействий при инициировании катионной полимеризации серной кислотой мономера пентена-1 с формированием активного центра (АЦ), представляющего собой карбкатион  $[C_5H_{11}]^+$  и противоион  $[O_{17}O_{19}O_{20}O_{21}H_{22}S_{18}]^-$ .

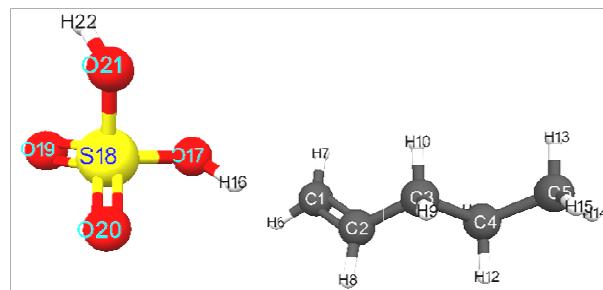


Рис. 1. Исходная модель взаимодействия серной кислоты с пентеном-1

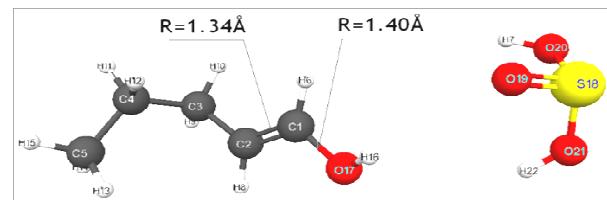


Рис. 2. Конечная структура для первого пути реакции (сернистая кислота и 1-пентен-1-ол)

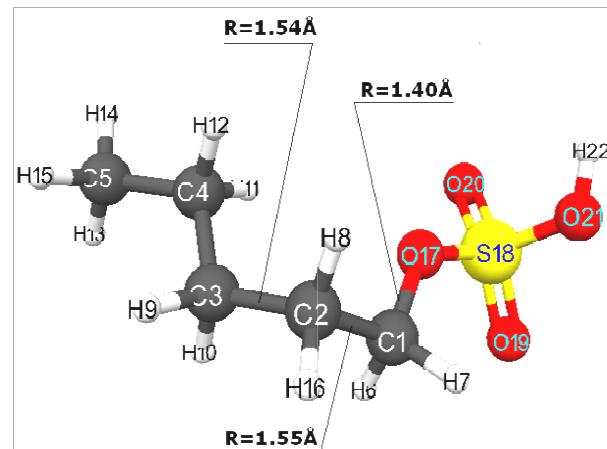


Рис. 3. Конечная структура для второго пути реакции – инициирование катионной полимеризации пентена-1 (АЦ – активный центр – противоион  $(SO_4H)^-$  – карбкатион  $(C_5H_{11})^+$ )

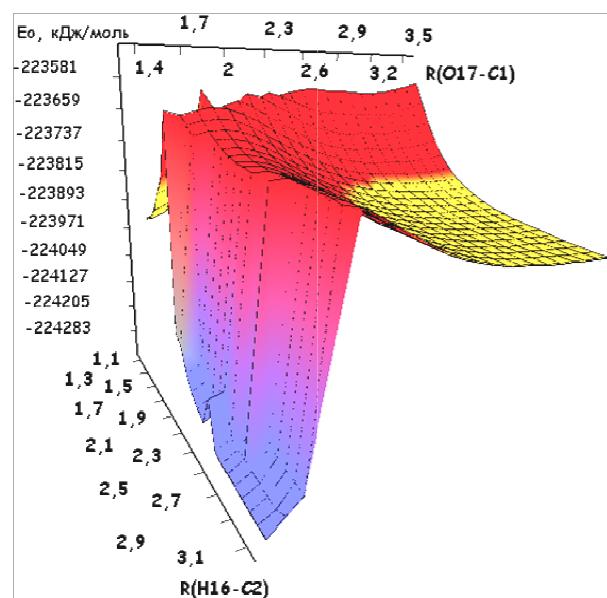


Рис. 4. Поверхность потенциальной энергии взаимодействия серной кислоты с пентеном-1

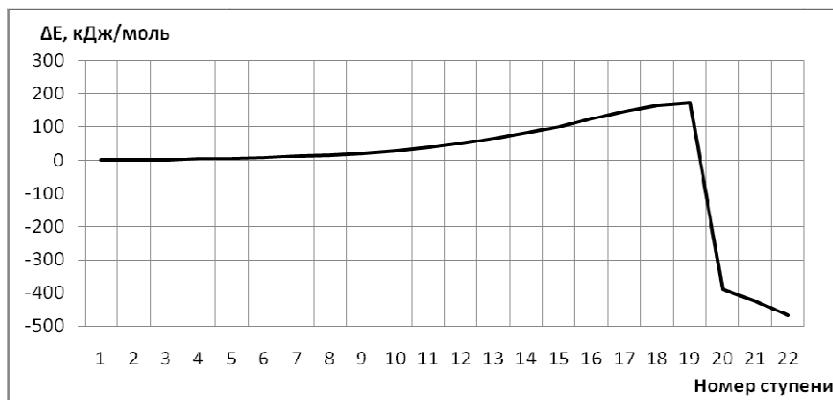


Рис. 5. Энергетический профиль первого пути реакции

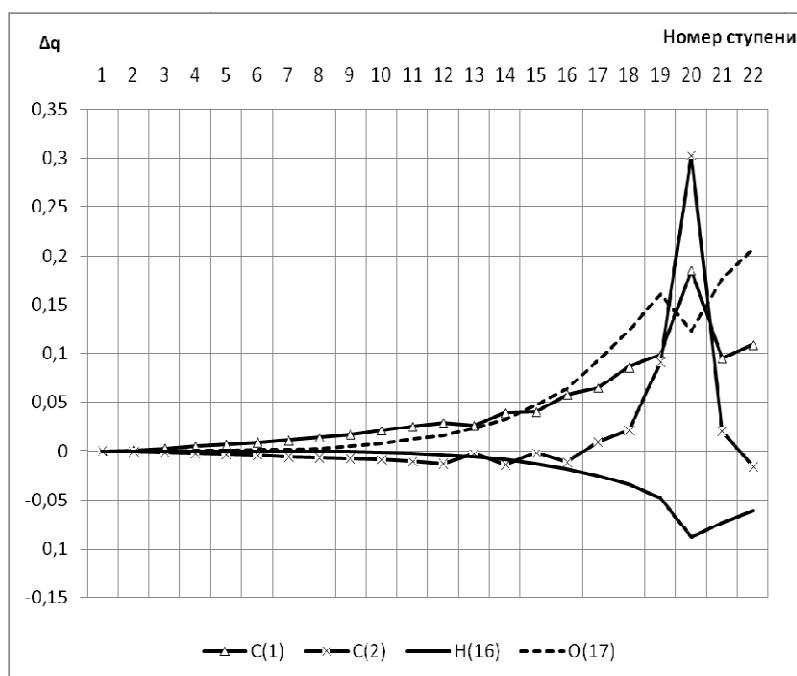
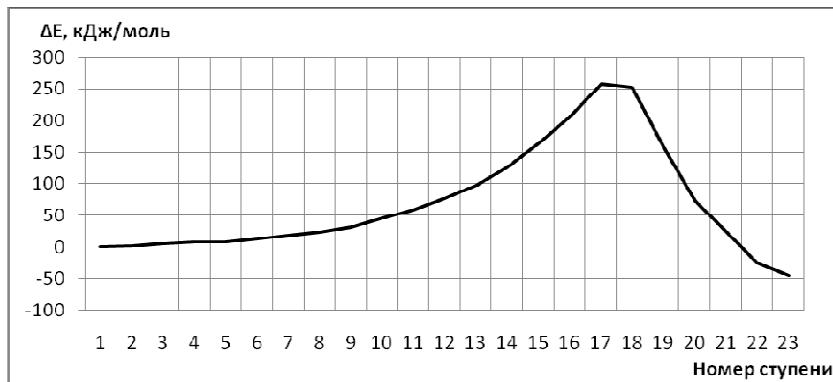


Рис. 6. График изменения зарядов вдоль первого пути реакции

Рис. 7. Энергетический профиль реакции молекулярной системы  
серная кислота – пентен-1 вдоль второго пути

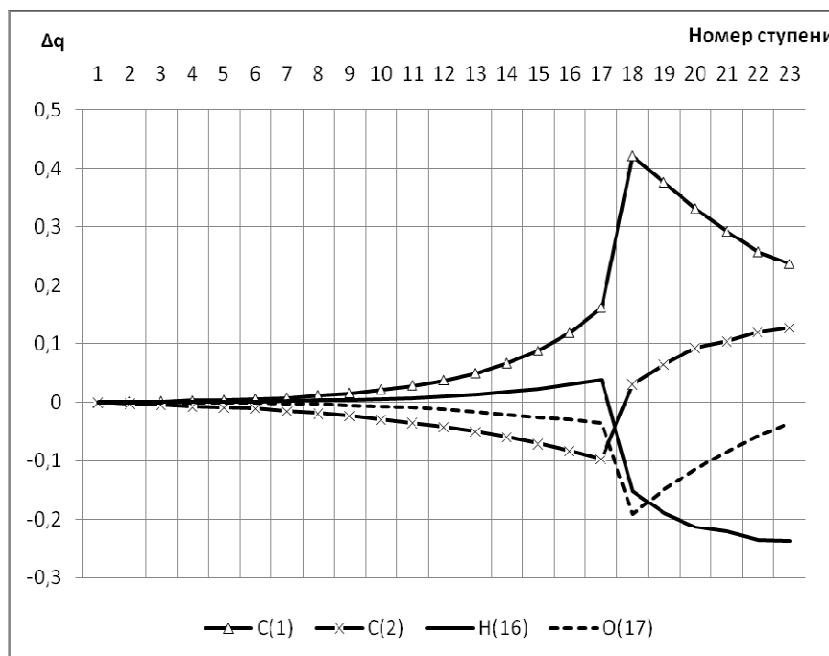


Рис. 8. График изменения зарядов вдоль второго пути реакции

Таким образом, предложен механизм взаимодействия серной кислоты (катализатора) с мономером катионной полимеризации пентена-1 путем построения потенциальной поверхности взаимодействия этих соединений в газовой фазе. При этом использовался квантово-химический полуэмпирический метод MNDO с оптимизацией геометрии моделей исследуемой молекулярной системы по всем параметрам на каждом этапе взаимодействия градиентным методом. Проведен анализ взаимодействия серной кислоты с пентеном-1 с образованием сернистой кислоты и 1-пентен-1-ола, а также инициирования полимеризации пентена-1 под действием серной кислоты с атакой  $\beta$ -углеродного атома субстрата с формированием активного центра карб-катион  $[C_5H_{11}]^+$  – противоион  $[SO_4H]^-$ . Показано, что первый путь реакции энергетически более выгоден второго на 84 кДж/моль.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Химическая энциклопедия / Редкол.: И. Л. Куняянц и др. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – Т. 3. – 639 с.
- Shmidt M.W., Baldrosge K.K., Elbert J.A., Gordon M.S., and others General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. J. Comput. Chem. №14. P. 1347-1363, 1993
- Granovsky Alex A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- Андреев, Д. С. Квантово-химическое изучение механизма инициирования изоолефина 2-метилбутен-1 в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия / Д. С. Андреев, В. А. Бабкин, Г. Е. Заиков // «Вестник» Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 28–31.

5. Бабкин, В. А. Потенциальная поверхность взаимодействия аквакомплекса метилэталюминийхлорида с  $n$ -этилстиролом / В. А. Бабкин, Д. С. Андреев, А. В. Игнатов, А. П. Князев, А. А. Крутин, А. И. Рахимов, Н. А. Рахимова, Г. Е. Заиков // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 (199) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов»). – С. 47–54.

6. Bode B.M. and Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. J. Molec. Graphics. №16. pp. 133-138, 1998.

#### REFERENCES

- Chemical Encyclopaedia / Edit.: I. L. Knunyants and others - M.: Soviet Encyclopedia, 1992. - Vol. 3. - 639 p.
- Shmidt M.W., Baldrosge K.K., Elbert J.A., Gordon M.S., and others General Atomic and Molecular Electronic Structure Systems. J. Comput. Chem. №14. P. 1347-1363, 1993
- Granovsky Alex A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
- Andreev D.S., Babkin V.A., Zaikov G.E.. Quantum-chemical study of the initiation mechanism of the isoolefin 2-methylbutene-1 in the presence of aluminum chloride aquacomplex. "Vestnik" of Kazan Technological University. 2015, Vol.18, N1, p.28-31.
- Babkin V.A., Andreev D.S., Ignatov A.V., Knyazev A.P., Krutin A.A., Rakhimov A.I., Rakhimova N.A., Zaikov G.E.. Potential interaction surface of methylethyl aluminum chloride aquacomplex with  $n$ -ethylstyrene. "Izvestiya" of the Volgograd State Technical University. Series "Chemistry and Technology of Element Organic Monomers and Polymer Materials" №. 4 (199), 2017, p. 47-54.
- Bode B.M. and Gordon M.S. MacMolPlt: A Graphical User Interface for GAMESS. J. Molec. Graphics. №16. pp. 133-138, 1998.

*V. A. Babkin<sup>1</sup>, D. S. Andreev<sup>1</sup>, A. V. Ignatov<sup>1</sup>, K. Yu. Prochuan<sup>2</sup>, E. S. Titova<sup>3</sup>,  
A. I. Rakhimov<sup>3</sup>, N. A. Rakhimova<sup>3</sup>, O. V. Stoyanov<sup>4</sup>, G. E. Zaikov<sup>5</sup>*

**THE POTENTIAL SURFACE OF THE INTERACTION ENERGY OF THE MONOMER  
OF CATIONIC POLYMERIZATION PENTENE-1 WITH SULFURIC ACID**

<sup>1</sup> Volgograd State Technical University, Sebraykov Branch

<sup>2</sup> Bashkir State University

<sup>3</sup> Volgograd State Technical University

<sup>4</sup> Kazan National Research Technological University

<sup>5</sup> Physical-Technical Institute of Biochemical Physics RAS

**Abstract.** The multidimensional surface of the potential energy of the interaction of the monomer cationic polymerization of pentene-1 with sulfuric acid in Hilbert space was first constructed. Two ways of reaction were found. The first way is a reaction of the synthesis of sulfurous acid and 1-penten-1-ol. The reaction is exothermic. The energy barrier of the first reaction is 173 kJ/mol, the thermal effect is -467 kJ/mol. The second way is an initiation reaction of the polymerization of pentene-1 under the action of sulfuric acid. There is an attack of the  $\beta$ -carbon substrate atom and the formation of the active center: carbocation ( $C_5H_{11}$ )<sup>+</sup> – counterion ( $SO_4H$ ). The reaction is exothermic. The energy barrier of the second reaction is 257 kJ/mol. The thermal effect is -45 kJ/mol. The first reaction is energetically more favorable, than the second.

**Keywords:** potential surface, pentene-1, sulfuric acid, initiation mechanism, active center.

УДК 547.1.13 +547-316 +547-326

*Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, Т. М. Давыдова*

**СИНТЕЗ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ ПУТЕМ ГИДРИРОВАНИЯ ЕНАМИНОВ  
ПРИ КАТАЛИЗЕ ЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ПОДЛОЖКЕ**

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tons@vstu.ru

Изучено гидрирование енаминов различного строения при катализе частицами никеля, стабилизованными на активированном угле и цеолите X. Процесс протекает при атмосферном давлении водорода в реакторе проточного типа с образованием третичных аминов с высокими выходами.

**Ключевые слова:** катализ, наночастицы, никель, гидрирование, енамины, амины, цеолит, активированный уголь.

Третичные амины находят широкое применение в различных областях химической промышленности, в частности, N-алкилпiperидины применяются как катализаторы реакций получения линейных полиуретанов, дициклогексиламин является компонентом средств защиты от атмосферной коррозии изделий из стали различных марок, алюминия и его сплавов, никеля, хрома и кобальта [1].

Одним из наиболее изученных способов получения третичных аминов является восстановительное аминирование карбонильных соединений [2]. Данный процесс протекает в две стадии: первая – конденсация карбонильного соединения с первичным или вторичным амином с образованием енамина; вторая стадия – гидрирование енамина до третичного амина. Данный процесс обычно проводят при высоком давлении водорода в присутствии комплексных катализаторов на основе благородных металлов [3].

Так как наиболее затруднено протекание второй стадии, то изучение процесса гидрирования енаминов с целью его интенсификации является актуальной задачей.

Так, известен способ гидрирования енаминов в жидкой фазе в среде метанола при атмосферном давлении. Процесс проводят в течение 10 ч в присутствии металлокомплексных родиевых катализаторов [4]. Гидрирование ациклических енаминов также проводилось при катализе иридиевыми комплексами в среде тетрагидрофурана или дихлорметана при давлении 10–50 атм в интервале температур 100–200 °C с выходами целевых продуктов до 93 % [5]. В работах [6, 7] гидрирование енаминов изучалось на платиновых и палладиевых катализаторах при атмосферном давлении водорода.

Ранее нами было обнаружено, что коллоидные частицы никеля катализируют реакцию гидрирования енаминов водородом, при этом

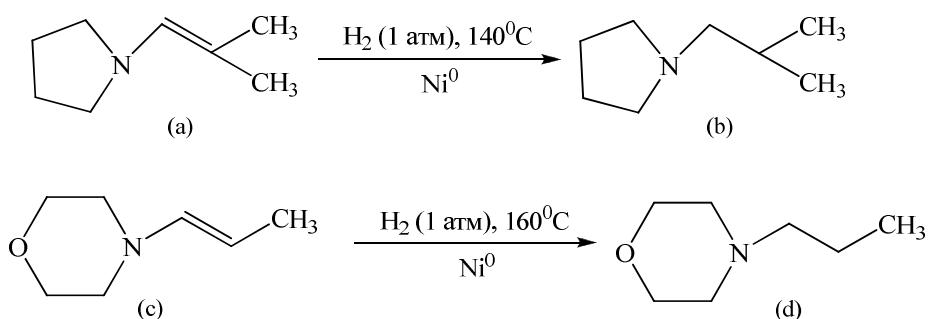
процесс протекает в достаточно мягких условиях. Процесс проводили при барботаже водорода через раствор еамина в изопропаноле при температуре 50–60 °C в течение 5–6 ч. Выход соответствующих третичных аминов достигал 93 % [8].

Нами было сделано предположение, что катализаторы на основе субмикро- и наночастиц никеля, стабилизированных на поверхности носителя, позволят проводить данный процесс в реакторе проточного типа в более мягких условиях по сравнению с имеющимися аналогами.

Процесс проводили при 6–8-кратном избытке водорода, атмосферном давлении, температуре 140–160 °C и в присутствии катализатора, представляющего собой (субмикро- и нано-) частицы никеля, иммобилизованные на поверхности носителя. В качестве носителя были использованы активированный уголь марки БАУ-А и цеолит марки X. Катализатор получали путем пропитки твердого носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II)

в течение 5–6 ч, фильтрования и последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия в воде при 20–25 °C в течение 10–12 мин, при этом размер частиц никеля на поверхности носителя составляет 70–120 нм [9]. Катализатор загружали в реактор во влажном виде, осушали от воды в токе водорода непосредственно перед реакцией. Лабораторный реактор представляет собой металлическую трубку с внутренним диаметром 5 мм и высотой зоны нагрева 30 мм, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещали слой катализатора между слоями инертной насадки (кварцевое стекло).

В качестве субстратов были изучены еамины (a, c), образующиеся при взаимодействии альдегидов или енолизируемых кетонов с вторичными аминами в условиях кислого катализа. Процесс гидрирования проводили при скорости подачи еаминов (a, c) 3,6 л/ч и водорода 2 л/ч при 140–160 °C. Состав катализата определяли методом хромато-масс спектрометрии.



При гидрировании еамина (a) в качестве катализатора были использованы частицы никеля, стабилизированные на поверхности активированного угля (Ni<sup>0</sup>/C<sub>акт</sub>). Установлено, что реакция гидрирования протекает с практически полной конверсией еамина (a) (98 %) и высокими выходом соответствующего амина (b) (98 %) при селективности в 100 %. Таким образом, катализатор Ni<sup>0</sup>/C<sub>акт</sub> демонстрирует высокую активность в процессах получения циклических третичных аминов.

Также в качестве катализатора были изучены наночастицы никеля, иммобилизованные на цеолите марки X. Процесс гидрирования еамина (c) проводили при температуре 160 °C и восьмикратном избытке водорода. Выход продукта (d) составил 90 % при селективности по амину 100 %.

Таким образом, применение изученных катализаторов позволяет проводить непрерывное гидрирование еаминов при атмосферном дав-

лении без использования катализаторов на основе благородных металлов и дальнейшее изучение данных процессов представляет практический интерес для получения третичных аминов.

### Экспериментальная часть

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

**Приготовление катализатора.** Катализатор получают путем пропитки твердого носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в течение 1 суток, фильтрования и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH<sub>4</sub> в воде при 20–25 °C в течение 20–30 мин. Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде, осушают от воды в токе водорода при 120 °C непосредственно перед реакцией.

### Общая методика проведения реакции.

Реакция проводилась в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 140–160 °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, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 50 мм.

**N-Изо-бутилпирролидин.** На катализатор  $\text{Ni}^0/\text{C}_{\text{акт}}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается енамин. Температура синтеза составляет 140 °С. Конверсия енамина – 98 %. Селективность – 100 %. Выход N-изо-бутилпирролидина – 98 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 129.0 (5) [M+2], 128.0 (60) [M+1], 126.1 (17) [M-1], 125.2 (3.5), 84.2 (100), 83.2 (17.5), 82.2 (7).

**N-Пропилморфолин.** На катализатор  $\text{Ni}/\text{X}$  подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг<sub>кат</sub>·ч) подается енамин. Температура синтеза составляет 160 °С. Конверсия енамина – 90 %. Селективность – 100 %. Выход N-пропилморфолина – 90 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e (I<sub>отн</sub> %): 128.8 (7) [M+2], 128.0 (23) [M+1], 127.1 (2) [M], 99.9 (100), 84.0 (3), 72.1 (6), 70.0 (18), 56.0 (8), 42.0 (6.5).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева – М.: Наука, 1985.
2. Тарасевич, В. А. Восстановительное аминирование кислородсодержащих органических соединений / В. А. Тарасевич, Н. Г. Козлов // Усп. химии. – 1999. – Т. 68, № 1. – С. 61–79.
3. Gavrilov, M.S. Reduction of enamines of the 3,3-dialkyl-3,4-dihydroisoquinoline series / M.S. Gavrilov, V.S. Shklyarev, B.B. Aleksandrov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1987. – V. 23, N 8. – P. 871-874. (DOI: 10.1007/BF00473462).
4. Rhodium (I) catalyzed asymmetric hydrogenation of enamines / V.I. Tararov, R. Kadyrov, T.H. Riermeier, J. Holz, A. Borner // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, N 14. – P. 2351-2255. (DOI: 10.1016/S0040-4039(00)00197-0)
5. Zhouand, Q.-L. Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamides and Enamines / Q.-L. Zhouand, J.-H. Xie // Top Curr Chem. – 2014. – V. 343, P. 75–102. (DOI: 10.1007/128\_2013\_482)
6. Horwell, D.C. Stereoselectivity in the catalytic hydrogenation of an enamine. Selective formation of either cis- or trans-tertiary wines / D.C. Horwell, G.H. Timms // Synth. Comm. – 1979. – V. 9, N 3. – P. 223. (DOI: 10.1080/00397917908066700)
7. Stereoselective synthesis of  $\beta$ -aryl- $\beta$ -amino esters / J.H. Cohen, A.F. Abdel-Magid, H.R. Almond, C.A. Maryanoff // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, N 11. – P. 1977-1981. (DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00172-7.)
8. Мохов, В. М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. IX. Гидрирование енаминов водородом при атмосферном давлении / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Д. Н. Небыков // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, вып. 11. – С. 1774–1776.
9. Мохов, В. М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVI. Непрерывное гидрирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, Д. Н. Небыков, А. О. Панов, М. Ю. Плетнева // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, вып. 10. – С. 1616–1621.

### REFERENCES

1. Rozenfel'd, I. L. Inhibitory atmosfernoy korrozii / I. L. Rozenfel'd, V. P. Persiantseva – M.: Nauka, 1985.
2. Tarasevich, V.A. Vosstanovitel'noye aminirovaniye kislorodsoderzhashchikh organiceskikh soyedineniy / Tarasevich V.A., Kozlov N.G. // Usp. khimii. – 1999. – Т. 68, № 1. – С. 61-79.
3. Gavrilov, M.S. Reduction of enamines of the 3,3-dialkyl-3,4-dihydroisoquinoline series / M.S. Gavrilov, V.S. Shklyarev, B.B. Aleksandrov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1987. – V. 23, N 8. – P. 871-874. (DOI: 10.1007/BF00473462).
4. Rhodium (I) catalyzed asymmetric hydrogenation of enamines / V.I. Tararov, R. Kadyrov, T.H. Riermeier, J. Holz, A. Borner // Tetrahedron Lett. – 2000. – V. 41, N 14. – P. 2351-2255. (DOI: 10.1016/S0040-4039(00)00197-0)
5. Zhouand, Q.-L. Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamides and Enamines / Q.-L. Zhouand, J.-H. Xie // Top Curr Chem. – 2014. – V. 343, P. 75–102. (DOI: 10.1007/128\_2013\_482)
6. Horwell, D.C. Stereoselectivity in the catalytic hydrogenation of an enamine. Selective formation of either cis- or trans-tertiary wines / D.C. Horwell, G.H. Timms // Synth. Comm. – 1979. – V. 9, N 3. – P. 223. (DOI: 10.1080/00397917908066700)
7. Stereoselective synthesis of  $\beta$ -aryl- $\beta$ -amino esters / J.H. Cohen, A.F. Abdel-Magid, H.R. Almond, C.A. Maryanoff // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, N 11. – P. 1977-1981. (DOI: 10.1016/S0040-4039(02)00172-7.)
8. Мохов, В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. IX. Гидрирование енаминов водородом при атмосферном давлении / В.М. Мохов, Ю.В. Попов, Д.Н. Небыков // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, вып. 11. – С. 1774-1776.
9. Мохов, В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVI. Непрерывное гидрирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на подложку / Ю.В. Попов, В.М. Мохов, С.Е. Латышова, Д.Н. Небыков, А.О. Панов, М.Ю. Плетнева // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87, вып. 10. – С. 1616-1621.

**Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, T. M. Davydova**

### SYNTHESIS OF TERTIARY AMINES BY HYDROGENATION OF ENAMINES WITH CATALYSIS OF NICKEL PARTICLES IMMOBILIZED ON SUBSTRCTION

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The hydrogenation of enamines of different structures with the catalysis by nickel particles stabilized on activated carbon and zeolite X was investigated. The process proceeds at atmospheric pressure in a plug-flow reactor with the formation of tertiary amines with high yields.

**Keywords:** catalysis, nanoparticles, nickel, hydrogenation, enamines, amines, zeolite, activated carbon.

УДК 541.653.

*В. Т. Фомичев, И. А. Куликова, Г. В. Чичерина*

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ТОКА  
В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА ХЛОРИДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСТВОРОВ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: valerifomiche@yandex.ru

Исследовано влияние импульсного тока в процессах электролиза хлоридных солевых растворов на основе хлоридов натрия и хлорида магния на процесс получения гипохлоритов.

**Ключевые слова:** электролиз, растворы хлоридов, импульсный ток.

Электрохимическая обработка растворов регионального минерала – бишофита ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), позволяет выявить дополнительные возможности и области его применения [1]. В результате электрохимического окисления водных растворов бишофита образуется активный комплекс гипохлоритов, гипобромитов, обладающих значительным бактерицидным эффектом [2–4].

Традиционно электрохимический способ получения гипохлоритов из растворов хлорида натрия осуществляют с помощью постоянного тока. Импульсный ток с различным соотношением амплитуд анодного и катодного тока [5] в настоящее время практически не используется для питания электролизера, хотя и имеет ряд достоинств.

Отличие влияния импульсного тока обусловлено, главным образом, процессами, протекающими в паузу между импульсами и более высокими амплитудами в импульсе. Прерывистый характер импульсного тока и проведение электролиза при среднем значении плотности тока определяют высокие мгновенные плотности тока в импульсах, что увеличивает скорость разряда ионов по сравнению с использованием постоянного тока [6, 7].

Наряду с этим импульсный ток определенной частоты однополупериодного выпрямления (без обратного импульса), препятствует возрастанию концентрационной поляризации у границы электрод-раствор во время токовой нагрузки, что способствует увеличению общей скорости доставки ионов из раствора, увеличивая эффективную по полезному продукту плотность тока.

Цель данной работы – исследовать влияние импульсного тока на процессы электрохимической обработки растворов природного хлорида магния (минерала «Бишофит») в сравнении

с хлоридом натрия для получения гипохлоритов в качестве дезинфектантов, определить оптимальные параметры процесса электролиза, оценить эффективность данного процесса.

Предварительные исследования, проведенные ранее [5], позволили сделать вывод, что наиболее оптимальным является ток переменной частоты (50 Гц) скважностью 2. Это позволяет использовать сетевой переменный ток с минимальной степенью выпрямления по схеме с одним анодом в цепи питания ванны.

Экспериментальные данные по выходу по току хлоратов из растворов бишофита и хлорида натрия, получаемого электролизом импульсным током (рис. 1) показывают, что в диапазоне концентраций 0,5–2,0 мг-экв/л выход по току из растворов бишофита выше, чем из растворов хлорида натрия. При этом в растворах бишофита, при меньшей концентрации (0,5 мг-экв/л) выход по току составляет 15–20 %, а при 1,25 мг-экв/л и плотности 1 А/дм<sup>2</sup> достигает 30 %.

Влияние импульсного тока наиболее значительно проявляется в больших значениях используемой плотности тока. Это влияние, вероятно, связано с тем, что при равных средних значениях плотности тока, максимальное значение тока в импульсе в  $\sqrt{2}$  раз среднего. Наличие паузы между импульсами позволяет диффузно выровнять концентрацию ионов в прианодном пространстве, что обеспечивает снижение концентрационных ограничений, при этом в импульсе анодный потенциал при данной средней плотности тока не смещается в область более положительных значений. Это обеспечивает расход большей части тока на процесс окисления хлорид-ионов, а не на разряд гидроксил-ионов.

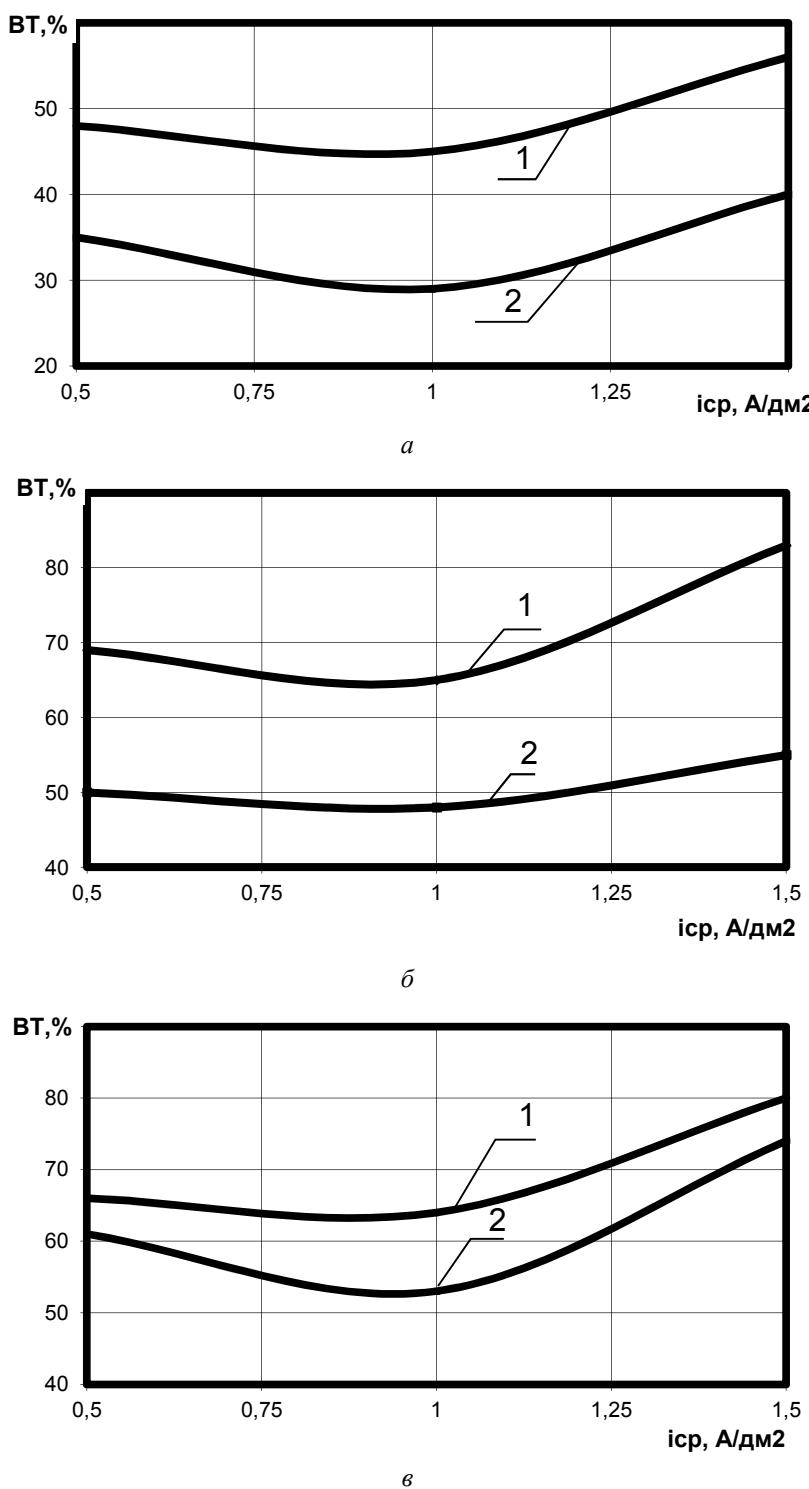


Рис. 1. Зависимость выхода по току активного хлора от средней плотности тока в растворах:  
1 – бишофита, 2 – хлористого натрия. Концентрация растворов (мг-экв/л): *a* – 0,5; *b* – 1,25; *c* – 2,0.  
Частота 50 Гц, скважность 2. Температура раствора 25 °C

Подтверждением этого являются данные, показывающие удельный расход электроэнергии на процесс анодного окисления хлорид-ионов из растворов бишофита и хлорида натрия при использовании импульсного тока (рис. 2).

Сравнивая результаты, можно сделать вы-

вод, что расход электроэнергии снижается с увеличением концентрации реагентов. Большая степень снижения отвечает растворам, содержащим бишофит. Так, при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> и концентрации 2 мг-экв/л, снижение удельных затрат электроэнергии составляет 30 %.

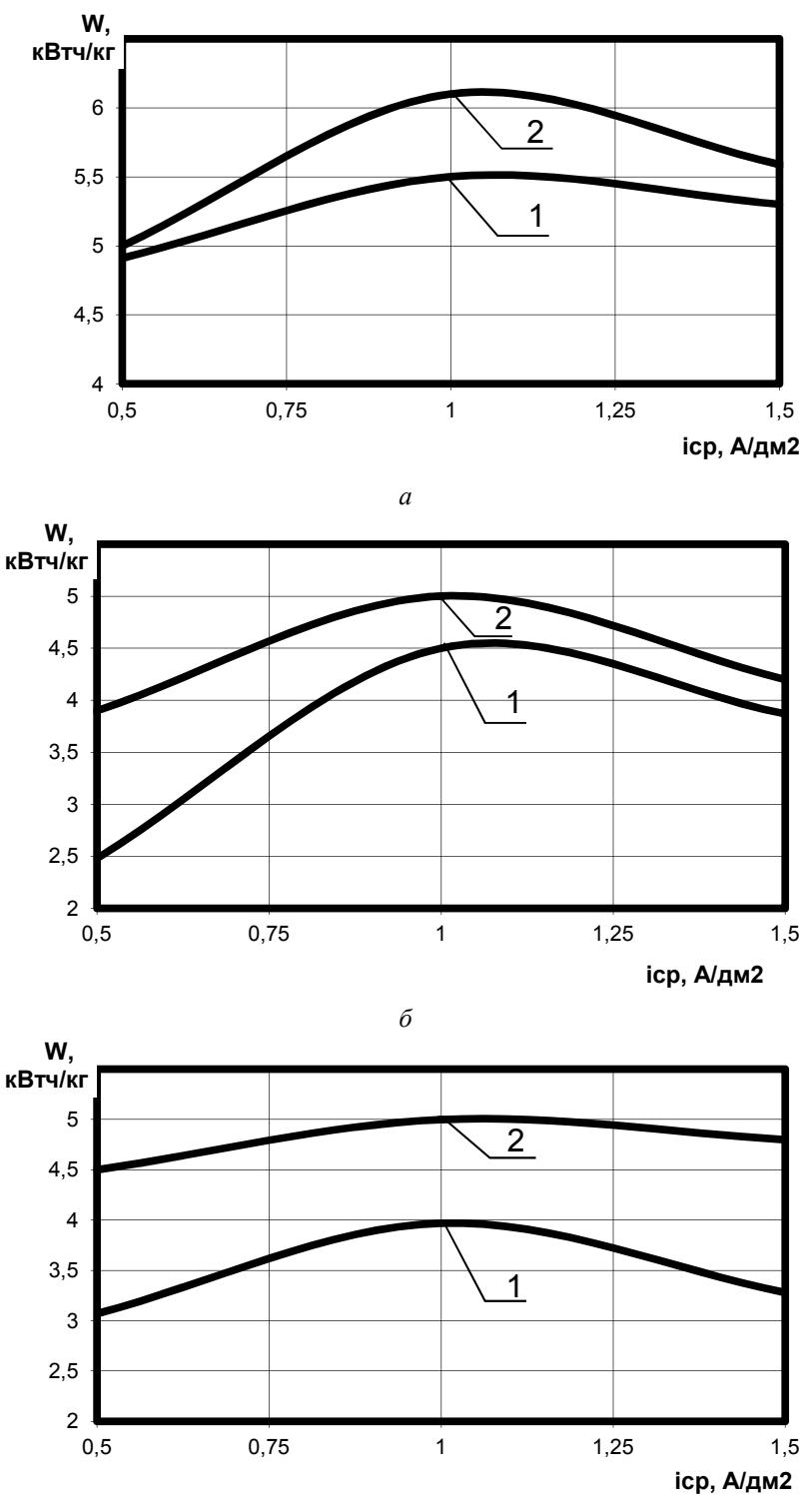


Рис. 2. Удельные затраты электроэнергии при получении дезинфектанта в растворах:  
1 – биофита, 2 – хлористого натрия. Концентрация растворов (мг-экв/л): *а* – 0,5; *б* – 1,25; *в* – 2,0.  
Частота 50 Гц, скважность 2. Температура раствора 25 °С

Полученные экспериментальные данные показывают энергетическое преимущество использования растворов биофита в процессах электрохимического окисления хлорид-ионов.

#### Выводы

1. Использование импульсного тока при электрохимическом окислении хлорид-иона из раствора хлорида магния позволяет увеличить

вать выход по току до 20 % в сравнении с хлоридом натрия.

2. Применение импульсного тока позволяет снизить затраты электроэнергии на 15–20 % в процессе электролиза хлорида магния.

3. Оптимальные параметры процесса электролиза: плотность тока – 1,0 А/дм<sup>2</sup>, концентрация исследуемых растворов 1–1,25 мг-экв./л.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Перспективы освоения и технология физико-химической активации минерального сырья Волгоградских месторождений: монография / В. Е. Древин, В. Т. Фомичев, Н. А. Филимонова, И. А. Куликова и др. – Волгоград: ФГБОУ ВПО Волгоградский ГАУ, 2016. – 114 с.

2. Электрохимия бишофита: монография / В. Е. Древин, В. Т. Фомичев, Н. А. Филимонова, И. А. Куликова. – Волгоград: ФГБОУ ВПО Волгоградский ГАУ, 2012 – 104 с.

3. Пат. 2238348 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C25B 1/26, 1/18 Способ получения гипохлорита / Фомичев В. Т., Куликова И. А. [и др.]; заявл. 30.07.03 ;опубл. 20.10.04. Бюл. № 29.

4. Фомичев, В. Т. Электролитические наноструктурированные растворы на основе бишофита / В. Т. Фомичев, Н. А. Филимонова, И. А. Куликова // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области: материалы 2-й Всерос. науч.-техн. конф., г. Волгоград, 17–18 дек. 2009 г. – Волгоград : Изд-во ВолгГУ, 2009. – С. 475.

5. Нестационарный электролиз / А. М. Озеров [и др.]. – Волгоград. : Нижне-Волжское изд-во, 1972. – 160 с.

6. Прикладная электрохимия: справочник / под ред. А. П. Томилова. – Л.: Химия, 1974. – 262 с.

7. Прикладная электрохимия. – Л.: Химия, 1974. – 536 с.

#### REFERENCES

1. Perspektivnye osvoeniya i tekhnologiya fiziko-khimicheskoy aktivatsii mineral'nogo syr'ya Volgogradskikh mestorozhdenij: monografiya / Drevin V.E., Fomichev V.T., Filimonova N.A., Kulikova I.A., i dr. – Volgograd: FGBOU VPO Volgogradskij GAU, 2016 – 114 s.

2. EHlektrokhimiya bishofita: monografiya / V. E. Drevin, V. T. Fomichev, N. A. Filimonova, I. A. Kulikova. – Volgograd: FGBOU VPO Volgogradskij GAU, 2012 – 104 s.

3. Patent 2238348 Rossijskaya Federatsiya, MPK7 S25V 1/26, 1/18 Sposob polucheniya gipokhlorita / Fomichev V. T., Kulikova I. A. [i dr.]; zayavl. 30.07.03 ;opubl. 20.10.04. Byul. № 29.

4. Fomichev, V. T. EHlektroliticheskie nanostrukturirovannye rastvory na osnove bishofita / V. T. Fomichev, N. A. Filimonova, I. A. Kulikova // Nanotekhnologii i nanomaterialy: sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya v usloviyakh Volgogradskoj oblasti: materialy 2-joj Vseros. nauch.-tekhn. konf., g. Volgograd, 17-18 dek. 2009 g. – Volgograd : Izd-vo VolgGU, 2009. – S. 475.

5. Nestatsionarnyj ehlektroliz / A. M. Ozerov [i dr.]. – Volgograd. : Nizhn.-Volzhs. izd-vo, 1972. – 160 s.

6. Prikladnaya ehlektrokhimiya: spravochnik / pod red. – Tomilova A.P. L.: Khimiya, 1974. – 262 s.

7. Prikladnaya ehlektrokhimiya. L. «Khimiya», 1974, 536s.

*V. T. Fomichev, I. A. Kulikova, G. V. Chicherina*

#### USE OF PULSE CURRENT IN THE PROCESSES OF ELECTROLYSIS OF CHLORIDE SOLVENT SOLUTIONS

Volgograd State Technical University

**Abstract.** The influence of a pulsed current in the electrolysis of chloride salt solutions based on sodium chlorides and magnesium chloride on the process of obtaining hypochlorites is investigated.

**Keywords:** electrolysis, chloride solutions, pulse current.

УДК 661.174:674

*Л. И. Греков, Н. А. Селезнева, Н. Ю. Калашникова,  
В. Ф. Желтобрюхов, Ю. Л. Беляева*

#### ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩИЕ АНТИПИРЕНЫ ДЛЯ ДРЕВЕСИНЫ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: leonid.grekov@list.ru

Разработан технологически доступный метод синтеза фосфоразотсодержащих соединений и показаны перспективные возможности их использования в качестве эффективных антипиренов для древесины.

**Ключевые слова:** древесина, фосфоразотсодержащие антипирены, огнезащита, квантовохимические расчеты, структура соединений.

В настоящее время древесина широко используется как неотъемлемый компонент строительства промышленных объектов, зданий и конструкций различного назначения,

производства мебели и других товаров бытового назначения. Она обладает рядом ценных свойств, таких как податливость к механической обработке, относительно высокая проч-

ность, небольшая плотность, малая теплопроводность. Однако легкая воспламеняемость, горючность и другие пожароопасные свойства древесных конструкций весьма ограничивают применение древесины в строительстве и обусловливают необходимость проведения мероприятий, обеспечивающих увеличение ее огнестойкости. Статистика свидетельствует, что в не менее чем 80 % от общего числа пожаров, происходящих в жилых, общественных и производственных зданиях, древесина, присутствующая в них в виде отделки, изделий и конструкций, является основным проводником распространения пламени. Проблема снижения пожарной опасности древесины имеет экономическую, социальную и экологическую направленность, поэтому все более интенсивно ведется поиск новых высокоэффективных средств огнезащиты древесины – антипиренов (*flame retardants*), которые затрудняют воспламенение и предотвращают тем или иным способом распространение пламени. Огнезащита должна обеспечивать не только снижение горючести древесины, но и сохранность ее эксплуатационных и эстетических параметров, а также решать задачи экологической безопасности, долговечности и надежности. При этом полностью исключить горение огнезащщенной древесины в условиях развитого пожара пока не удается, однако можно снизить способность древесины к возгоранию и поддержанию горения.

Огнезащитное действие антипиренов обусловлено сочетанием различных физико-химических процессов, происходящих при воздействии огня на древесину. Оно базируется как на плавлении легкоплавких веществ, входящих в их состав (солей борной кислоты, солей фосфорной или кремниевой кислот), так и на разложении веществ, которые выделяют газы, не поддерживающие горение (аммиак, сернистый газ). Чаще всего для огнезащиты используют составы, компоненты которых комплексно препятствуют горению в твердой фазе, изменяя процесс разложения целлюлозного материала, и в газовой фазе, препятствуя окисле-

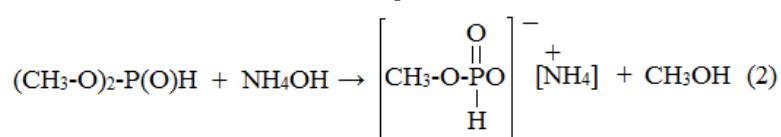
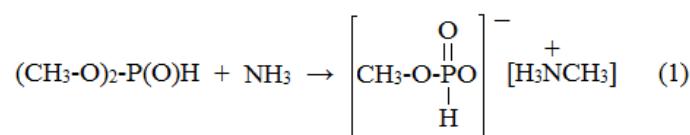
нию продуктов разложения [1], что приводит к подавлению процессов воспламенения древесины и замедлению распространения пламени по поверхности деревянной конструкции.

Довольно результативными, с точки зрения обеспечения огнезащиты в твердой фазе и при тлении, являются фосфорсодержащие соединения, способные при нагревании разлагаться с образованием фосфорной кислоты. Наличие фосфорной кислоты изменяет отношение  $\text{CO}/\text{CO}_2$  в направлении ингибирования прямого окисления углерода в  $\text{CO}_2$ , снижая в значительной мере экзотермический эффект процесса [2]. В газовой фазе эффективными являются неорганические и органические азотсодержащие соединения, способные разлагаться с образованием аммиака и азота [3].

Более совершенные способы огнезащиты древесины заключаются в использовании фосфоразотсодержащих интумесцентных (вспучивающихся) антипиренов. Они подавляют горение древесины на стадии ее термического распада, далее при повышении температуры происходит процесс коксообразования и вспенивания поверхности горящей древесины. Образовавшийся вспененный защитный слой кокса предохраняет горящий материал от воздействия теплового потока или пламени [4–7].

Авторами разработан технологически доступный метод синтеза фосфор-азотсодержащих соединений на основе диметилфосфита и аминов: аммиака, этилендиамина и диэтилентриамина. При этом представляло интерес установить особенности взаимодействия реагентов и структуру получаемых продуктов. Антипирен в виде смеси диметилфосфита и водного раствора аммиака в весовом соотношении 4:(1–20) ранее был предложен авторами патента [8]. Однако реальных сведений о структуре полученного продукта в данном патенте не представлено.

Взаимодействие исходных реагентов (на примере диметилфосфита и аммиака) может проходить без участия воды с переносом  $\text{CH}_3$ -группы на атом азота амина (1) или в присутствии воды с выделением метилового спирта (2) [9, 10]:



Планировалось все синтезы проводить с использованием воды, поскольку реакции конденсации диметилfosфита с аминами, согласно предварительным опытам, характеризуются значительным экзотермическим эффектом. Поэтому проведено квантовохимическое исследование возможных структур получаемых фосфоразотсодержащих соединений с учетом реакции (2). Применена расчетная схема на ос-

нове теории функционала плотности с использованием гибридного трехпараметрического обменно-корреляционного функционала B3LYP с учетом поляризационных орбиталей в неэмпирическом базисе 6-311+G\* [11] программы Gaussian 09.

Структура продуктов конденсации диметилfosфита с аммиаком (продукт 1) и этилендиамином (продукт 2) приведена на рис. 1 и 2.

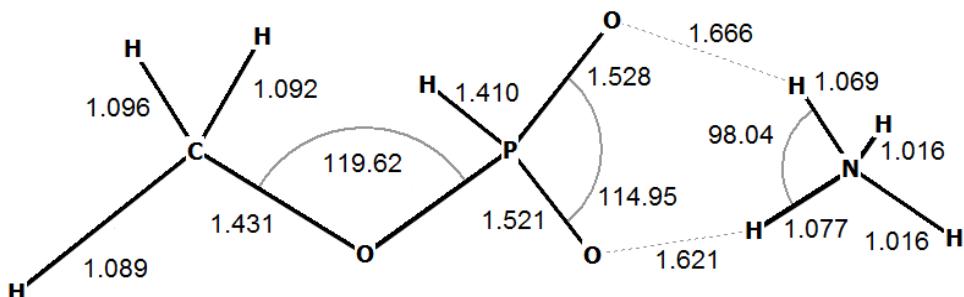


Рис. 1. Структура продукта конденсации диметилфосфита с аммиаком (продукт 1)

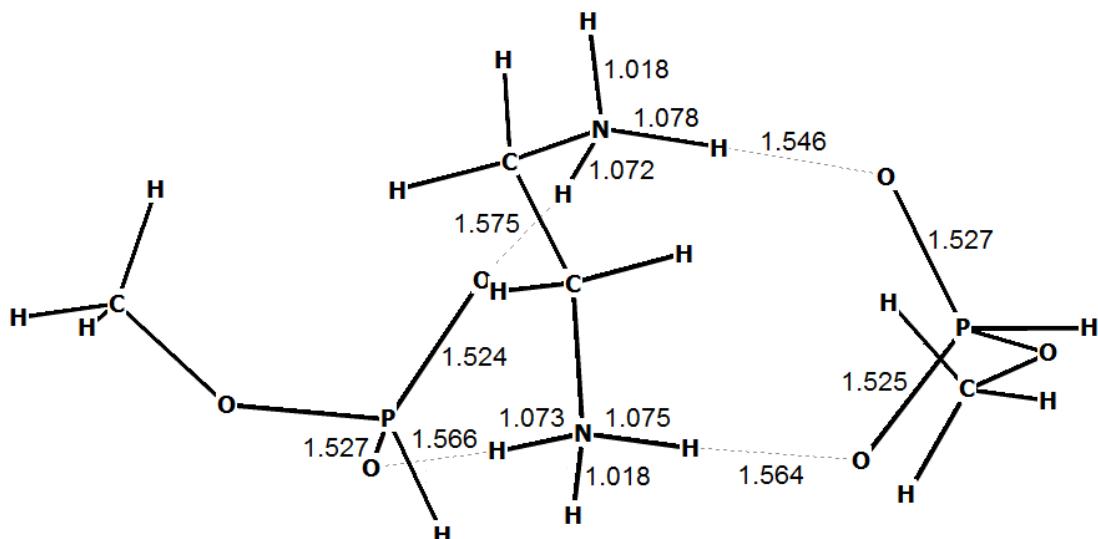


Рис. 2. Структура продукта конденсации диметилфосфита с этилендиамином (продукт 2)

Термодинамические расчеты показали, что процесс присоединения диметилфосфита к аминам идет самопроизвольно в интервале температур 298–400 К. Общие условия синтеза целевых продуктов: водная среда, смешение и перемешивание реагентов сначала в течение 30 минут при комнатной температуре, затем при температуре 80 °С на протяжении 3 часов. Дополнительную очистку полученных продуктов осуществляли промыванием пропиловым спиртом. При взаимодействии диметилфосфита (ДМФ) с водным раствором аммиака, а также с водными растворами этилендиамина (En) и диэтилентриамина (ДЭТА) при мольных соотношениях ДМФ : NH<sub>3</sub> = 1 : 1 (продукт 1); ДМФ : En = 2 : 1

(продукт 2); ДМФ : ДЭТА = 2 : 1 (продукт 3) получены белые кристаллические продукты (1 и 2) с выходом 98.3 и 86.3 % соответственно и очень вязкое, слегка окрашенное в желтый цвет масло (3) с выходом 82.4 %. Соединения растворимы в воде, диметилформамиде, диметилсульфоксида и плохо растворимы в неполярных растворителях. Некоторые характеристики данных соединений приведены в табл. 1.

Индивидуальность продуктов 1–3 подтверждена методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на силуфоле 254 в системе растворителей вода–изопропиловый спирт в объемном соотношении 6:4 (продукт 1 R<sub>f</sub>=0,76, продукт 2 R<sub>f</sub>=0,68, продукт 3 R<sub>f</sub>=0,75).

Таблица 1

## Характеристики полученных соединений

Мольное соотношение ДМФ: амин	Выход, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Температура плавления, °C	Элементный анализ, %							
				Вычислено				Найдено			
				P	N	C	H	P	N	C	H
1 : 1 (NH <sub>3</sub> )	98,3	0,704 (насып- ная)	130	27,43	12,39	10,62	7,08	28,66	11,65	10,14	6,38
				Брутто-формула CH <sub>8</sub> PO <sub>3</sub> N							
2 : 1 (En)	86,3	0,871 (насып- ная)	126	24,8	11,2	19,2	6,4	19,42	10,8	17,2	6,47
				Брутто-формула C <sub>4</sub> H <sub>18</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>							
2 : 1 (ДЭТА)	82,4	1,324	-	21,02	14,24	24,41	7,8	21,44	12,53	24,08	7,46
				Брутто-формула C <sub>6</sub> H <sub>23</sub> P <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N <sub>3</sub>							

Полученные образцы были проанализированы с помощью ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии. В ПМР-спектре продукта 1 присутствуют два дублетных сигнала одинаковой интенсивности в области  $\delta$  м. д.: 5,388 и 7,489 с константой  $J(H, P)$  630 Гц, что согласуется с данными спектра ЯМР <sup>31</sup>P, в котором также присутствуют два синглетных сигнала  $\delta$  м.д.: 0,779 и 5,970 с константой  $J(H, P)$  630 Гц.

Эти факты однозначно подтверждают наличие в структуре фосфитного протона, непосредственно связанного с атомом фосфора, и позволяют отнести полученное соединение к эфиру фосфористой кислоты. Протоны метильной группы в эфире проявляются в ПМР спектре дублетным сигналом в области  $\delta$  м. д.: 4,451 и 4,458 с константой  $J(H, P)$  2,1 Гц, а атом углерода этой группы в спектре ЯМР <sup>13</sup>C мультиплетным сигналом  $\delta$  38,381 м.д. Сигнал, соответствующий протонам катиона аммония ( $\delta$  6,0–8,5 м. д.), в ПМР-спектре, снятом в растворе дейтерированной воды, отсутствуют, однако, учитывая теоретический спектр, в котором сигналы протонов катиона аммония ( $\delta$  м. д.: 4,07) и метильной группы ( $\delta$  м. д.: 3,59, 3,56 и 3,54) в данном соединении достаточно близки, вероятно, можно предположить, что, в области  $\delta$  м. д.: 4,451 и 4,458 проявляются и протоны катиона аммония. Поскольку интегральная кривая отчетливо свидетельствует о наличии 7 протонов.

В ИК-спектре продукта 1 присутствуют характеристические полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями NH-связей в катионе аммония: 3172, 1700-2000, 1426  $\text{cm}^{-1}$ . Сложноэфирная связь C-O-P дает в спектре полосу поглощения в области 1119  $\text{cm}^{-1}$ , что согласуется с литературными данными [13] и теоретическим ИК-спектром (программа ACDLabs 6). Фосфорильная группа должна да-

вать в спектре полосу поглощения в области 1240  $\text{cm}^{-1}$  с относительной интенсивностью (о.с.), то есть очень сильная, однако в спектрах продукта 1 данная полоса не обнаружена. Но в теоретическом спектре продукта 1 присутствует полоса поглощения в области 1207  $\text{cm}^{-1}$  с относительной интенсивностью ср. (средняя), что свидетельствует в пользу образования двух полуторных связей атомов кислорода связанных атомом фосфора.

Продукты 2 и 3 также охарактеризованы данными ИК- и ЯМР <sup>31</sup>P-спектров. В ИК-спектрах присутствуют характеристические полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями NH-связей в катионе аммония, а также сложноэфирной связи C-O-P. Отсутствует сигнал фосфорильной группы. Однако присутствует ряд полос в области 1170–990  $\text{cm}^{-1}$  и 1330–1090  $\text{cm}^{-1}$ , которые можно связать с образованием двух полуторных связей атомов кислорода, связанных атомом фосфора. Данные спектров ЯМР <sup>31</sup>P, в которых присутствуют сигналы  $\delta$  м. д.: 11.95; 11.85 и 6.73; 6.63 (продукт 2) и  $\delta$  м. д.: 6.16 и 0.94 (продукт 3) с изменением константы спин-спинового расщепления с 700–710 (у диметилфосфита) до 634 Гц у полученных продуктов согласуются с их солевой структурой.

Таким образом, квантовохимические расчеты и проведенные спектральные исследования продуктов 1–3 свидетельствуют об их солевой природе и формировании в их структуре двух полуторных связей атомов кислорода (из двойной и одинарной) связанных с атомом фосфора. Данный факт обнаружен впервые на основе неэмпирических квантовохимических расчетов, подтвержден ИК-спектроскопическими исследованиями и не был замечен в теоретической химии фосфорорганических соединений.

Составы для обработки (пропитки) образцов древесины (материал – береза, образцы приготовлены вдоль волокон материала) представляли собой водные 40 % растворы полученных антипиренов – продуктов 1 (образец 1), 2 (образец 2) и 3 (образец 3). После пропитки в течение 48 часов, сушки на воздухе и термообработки при 60 °C в течение 3 часов образцов

древесины проведены термогравиметрические исследования, определены значения кислородного индекса и найдена ударная вязкость исходного и модифицированных образцов. Средний привес модифицированных образцов древесины после сушки и термообработки не превышал 5 % по массе. Результаты представлены в табл. 2 и на рис. 3.

Таблица 2

**Результаты исследований огнезащитной эффективности фосфоразотсодержащих антипиренов**

Образец	Коксовый остаток, % (при 600 °C)	Температура интенсивного разложения, °C	Кислородный индекс, %	Удельная ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	
				на воздухе	термообр.
Исходный	5,88	280	20	30,89	30,89
Образец 1	39,22	180	>51	25,15	25,21
Образец 2	38,00	190	>49	31,38	33,62
Образец 3	32,43	190	~50	33,32	37,16

Данные табл. 2 свидетельствуют, что для образца 1 наблюдается снижение ударной вязкости (~19 %), для образцов 2 и 3 тенденция обратная – отмечено увеличение ударной вязкости. Огнезащитная модификация образцов древесины фосфоразотсодержащими соединениями приводит к значительному увеличению кислородного индекса до ~50 %.

Процесс горения древесины включает в себя пламенное горение и тление материала. Горению предшествует процесс термического разложения, сопровождающийся выделением горючих веществ. Термогравиметрические результаты исследований, представленные на рис. 3, показали, что при температуре выше ~350 °C модифицированные образцы разлагаются менее интенсивно, чем исходный образец. При более низкой температуре до ~350 °C они разлагаются более интенсивно (табл. 2, рис. 3), что соответствует литературным данным. Тер-

мическое разложение древесных материалов становится заметным при нагревании его свыше 200 °C. В интервале температур 200–350 °C протекают процессы дегидратации. При более высоких температурах возможно интенсивное разложение древесины, в результате образуются такие горючие продукты, как метан, фенолы, бензальдегид и другие, которые воспламеняются, и возникает пламенное горение.

В условиях пожара фаза пламенного горения древесины играет основную роль, так как она сопровождается выделением большого количества продуктов сгорания и интенсивным излучением (пламя). Подавление пламенного горения является важным условием пожаротушения. Изменяя процесс термического разложения так, чтобы уменьшилась доля горючих летучих продуктов, подавляют процесс пламенного горения. Как видно из рис. 3, термическое разложение образцов древесины в присутствии фосфоразотсодержащих соединений увеличивает выход коксового остатка и тем самым значительно снижает выход горючих продуктов. В интервале температур 100–300 °C синтезированные антипирены ускоряют разложение древесины и направляют этот процесс таким образом, чтобы образовалось максимальное количество кокса, который изолирует древесину от дальнейшего разложения.

Синтезированные антипирены являются эффективными замедлителями горения древесины – обработанные образцы древесины на воздухе не загорались. Наблюдалось тление образ-

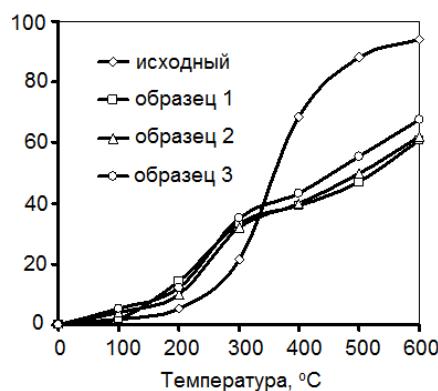


Рис. 3. Термогравиметрические потери образцов древесины

цов при действии пламени, однако при вынесении образцов из пламени тление прекращалось.

В соответствии с ГОСТ 16363-98 синтезированные соединения придают древесине высокую огнезащищенность и позволяют перевести ее в группу трудносгораемых материалов. Данный метод является простым в исполнении и имеет большие перспективы дальнейшего развития и повсеместного распространения.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Асеева, Р. М. Горение древесины и ее пожароопасные свойства: монография / Р. М. Асеева, Б. Б. Серков, А. Б. Сивенков. – Москва: Академия ГПС МЧС России, 2010. – 262 с.
2. Корольченко, О. Н. Влияние средств огнезащиты на пожарную опасность древесины: дисс. ... канд. техн. наук / Корольченко О. Н. – Москва, 2010. – 221 с.
3. Литвинец, Ю. И. Основы физико-химической модификации древесных плит: курс лекций для студ. спец-ти «Технология древесных плит и пластиков» / Ю. И. Литвинец. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2003. – 115 с.
4. Петрова, Е. А. Снижение горючести материалов на основе древесины: дисс. ... канд. техн. наук / Е. А. Петрова. – Москва, 2003. – 132 с.
5. Балакин, В. М. Азотфосфорсодержащие антипириены для древесины и древесных композиционных материалов / В. М. Балакин, Е. Ю. Полищук // Пожаровзрывобезопасность. – 2008. – Т. 17, № 2. – С. 43–51.
6. Афанасьев, С. В. Азотфосфорсодержащие антипириены пропитывающего действия для древесины / С. В. Афанасьев, Р. В. Коротков // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 38–42.
7. О механизме действия фосфорсодержащих замедлителей горения полимеров / Б. Т. Сарсембинова [и др.] // Известия АН КазССР. – 1986. – Т. 66. – С. 158–190.
8. Пат. 2144938 Российская Федерация, МПК С 09 К 021/12. Антипирен / Лаптев И. И. [и др.]; заявл. 15.07.1996; опубл. 27.01.2000.
9. Реакция алкилирования аминов диметилfosфитом / А. Б. Миргородская [и др.] // Известия АН СССР, Сер. химическая. – 1990. – № 5. – С. 1129–1132.
10. Пат. 2115544 Российская Федерация, МПК В 27 К 3/50. Средство для биозащиты целлюлозосодержащих материалов «Адфос» / Иванникова Е. И. [и др.]; заявл. 04.05.1995; опубл. 20.07.1998.
11. Koch, W. A Chemist' Guide to Density Functional Theory / W. A. Koch. – Wiley: VCN, 2001. – 293 p.
12. Кvantovo-khimicheskiy prognoz obrazovaniya vodorodnykh svyazey mezhdu molekulami N-fenil-N'-izopropil-n-fenilendiamina i N,N'-difenil-n-fenilendiamina / E.A. Mukhutdinov [i dr.] // Zhurnal fizicheskoy khimii. – 2007. – Т. 81. N 5. – S. 864–868.
13. Atlas IK-spektrov fosfororganicheskikh soyedineniy (interpretirovannyye spektrogrammy) / R. R. Shagidullin [i dr.]. – Москва: Nauka. 1984. – 336 s.
14. A. Muhyutdinov [i dr.] // Zhurnal fizicheskoy khimii. – 2007. – Т. 81, N 5. – С. 864–868.
15. Атлас ИК-спектров фосфорорганических соединений (интерпретированные спектрограммы) / Р. Р. Шагидуллин [и др.]. – Москва: Наука, 1984. – 336 с.

#### REFERENCES

1. Aseyeva, R. M. Gorenije drevesiny i eye pozharoopasnye svoystva: monografiya / R. M. Aseyeva, B. B. Serkov, A. B. Sivenkov. - Moskva: Akademiya GPS MChS Rossii. 2010. - 262 s.
2. Korolchenko, O.N. Vliyaniye sredstv ognezashchity na pozharnuyu opasnost drevesiny: diss. ... kand. tekhn. nauk / O.N. Korolchenko. - Moskva. 2010. - 221 s.
3. Litvinets, Yu. I. Osnovy fiziko-khimicheskoy modifykatsii drevesnykh plit: kurs lektsiy dlya stud. spets-ti «Tekhnologiya drevesnykh plit i plastikov» / Yu. I. Litvinets. - Ekaterinburg: UGLTU. 2003. - 115 s.
4. Petrova, E. A. Snizheniye goryuchesti materialov na osnove drevesiny: diss. ... kand. tekhn. nauk / E. A. Petrova. - Moskva. 2003. - 132 s.
5. Balakin, V. M. Azotfosforsoderzhashchiye antipireny dlya drevesnykh kompozitsionnykh materialov / V. M. Balakin, E. Yu. Polishchuk // Pozharovzryvobezopasnost. - 2008. - T. 17, № 2. - S. 43-51.
6. Afanasyev, S. V. Azotfosforsoderzhashchiye antipireny prorityvayushchego deystviya dlya drevesiny / S. V. Afanasyev, R. V. Korotkov // Pozharovzryvobezopasnost. - 2012. - T. 12, № 6. - S. 38-42.
7. O mekhanizme deystviya fosforsoderzhashchikh zamiditeley goreniya polimerov / B. T. Sarsembinova [i dr.] // Izvestiya AN KazSSR. - 1986. - T. 66. - S. 158-190.
8. Pat. 2144938 Rossiyskaya Federatsiya. MPK C 09 K 021/12. Antipiren / I. I. Laptev [i dr.]. - Zayavl. 15.07.1996; opubl. 27.01.2000.
9. Reaktsiya alkilirovaniya aminov dimetilfosfitom / A. B. Mirgorodskaya [i dr.] // Izvestiya AN SSSR. Ser. khimicheskaya. - 1990. - № 5. - S. 1129-1132.
10. Pat. 2115544 Rossiyskaya Federatsiya. MPK B 27 K 3/50. Credstvo dlya biozashchity tsellyulozosoderzhashchikh materialov «Adfos» / E. I. Ivannikova [i dr.]. - Zayavl. 04.05.1995; opubl. 20.07.1998.
11. Koch, W. A Chemist' Guide to Density Functional Theory / W. A. Koch. – Wiley: VCN, 2001. - 293 p.
12. Kvantovo-khimicheskiy prognoz obrazovaniya vodorodnykh svyazey mezhdu molekulami N-fenil-N'-izopropil-n-fenilendiamina i N,N'-difenil-n-fenilendiamina / E.A. Mukhutdinov [i dr.] // Zhurnal fizicheskoy khimii. – 2007. – Т. 81. N 5. – S. 864–868.
13. Atlas IK-spektrov fosfororganicheskikh soyedineniy (interpretirovannyye spektrogrammy) / R. R. Shagidullin [i dr.]. – Москва: Nauka. 1984. – 336 s.

**L. I. Grekov, N. A. Selezneva, N. Yu. Kalashnikova, V. F. Zheltobryukhov, Yu. L. Belyaeva**

#### PHOSPHORUS-NITROGEN-CONTAINING ANTIPYRENS FOR WOOD

**Volgograd State Technical University**

**Abstract:** A technologically accessible method for synthesizing phosphorus-nitrogen-containing compounds has been developed and promising opportunities for their use as effective fire retardants for wood have been demonstrated.

**Key words:** wood, phosphorus-nitrogen-containing flame retardants, fire protection, quantum chemical calculations, structure of compounds.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК [54-124:661.185]:532.135

*Е. Г. Духанина, Д. С. Быков, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков*

### ВЛИЯНИЕ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАН СУЛЬФОКИСЛОТЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ И СТРУКТУРУ МИЦЕЛЛ КАТИОННЫХ ПАВ\*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: dukhanina.ek@yandex.ru

Изучено взаимодействие анионного мономера 2-акриламид-2-метилпропан сульфокислоты с цетилtrimетиламмоний бромидом в относительно концентрированных растворах, содержащих от 150 мМ до 250 мМ цетилtrimетиламмоний бромида и от 75 мМ до 500 М мономера методом капиллярной вискозиметрии. Показано, что мономер индуцирует рост мицелл ПАВ, при этом наибольшие изменения наблюдаются при эквимольном соотношении компонентов, в то же время увеличение концентрации ПАВ выше 200 мМ, либо введение двукратного избытка мономера способствует обратному эффекту – размер ассоциатов уменьшается.

**Ключевые слова:** вискозиметрия, поверхностно-активное вещество, ионогенный мономер, матричная полимеризация, уравнение Эйнштейна, мицелла, цетилtrimетиламмоний бромид, 2-акриламид-2-метилпропан сульфокислота.

Матричная полимеризация является перспективным способом получения полимеров с заранее заданными характеристиками, такими как молекулярная масса или молекулярно-массовое распределение полимера [1]. Действительно, в процессе матричной полимеризации растущая цепь макромолекулы (дочернего полимера) растет вдоль (следовательно, под контролем) цепи матрицы благодаря взаимодействию этих цепей посредством кооперативных нековалентных связей. Образование устойчивых кооперативных связей между матрицей и дочерней макромолекулой является общим свойством и признаком матричной полимеризации. Контроль матрицы проявляется во влиянии матрицы на скорость образования дочернего полимера, длину его цепей (кинетический контроль) и влиянии матрицы на химическое строение, изомерию мономерных звеньев дочерней цепи, ее состав и последовательность звеньев (структурный контроль) [2]. Как правило, в качестве матрицы используют макромолекулы структурно и химически комплементарные мономеру, а продуктом такой полимеризации является полиэлектролитный комп-

лекс. Выделение дочернего полимера из полученного комплекса представляет собой крайне трудоемкую, а иногда и невыполнимую задачу [3]. Поэтому нами было сделано предположение, что в качестве матрицы могут быть использованы мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ). В этом случае продуктом полимеризации являются комплексы полиэлектролит – ПАВ [4]. Известно, что комплексы полиэлектролит – ПАВ чувствительны к ионной силе (создаваемой низкомолекулярным электролитом) раствора и при концентрации соли порядка 0,8–1,5 М комплексы разрушаются, а ПАВ – высаливается из раствора. Это свойство комплексов лежит в основе простого и эффективного способа выделения дочернего полимера. Кроме этого повышенный интерес к комплексам полиэлектролит – ПАВ обусловлен их необычными свойствами и возможностями практического применения в областях экологии, медицины и фармацевтики, что обусловлено наличием внутримолекулярных мицелл ПАВ, обладающих значительной солюбилизующей способностью по отношению к органическим соединениям различных классов [5, 6].

© Духанина Е. Г., Быков Д. С., Шулевич Ю. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2017.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки научных исследований, проводимых молодыми учеными – кандидатами наук (МК-2017.2017.3).

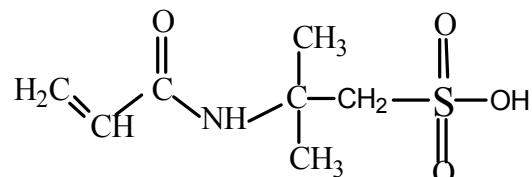
Несмотря на кажущуюся простоту и перспективность предлагаемого подхода, возможность его практической реализации неоднозначна. Известно, что сферические мицеллы ПАВ образования небольшие. Их радиус и числа агрегации составляют, как правило, 2–5 нм и  $10^1$ – $10^2$  соответственно [7]. В связи с этим закономерно возникают вопросы. Будут ли мицеллы ПАВ эффективны в качестве матриц? Позволит ли такой подход получать высокомолекулярные полиэлектролиты?

Ранее, в работах [8, 9] было детально изучено взаимодействие катионного мономера – триметилметакрилоилоксиятиламмоний метилсульфата с мицеллами додецилсульфата натрия методом ЭПР-спектроскопии спинового зонда. Было установлено, что в результате специфического электростатического взаимодействия молекулы мономера формируют конденсированный слой противоинов вокруг мицеллы. Сорбция мономера на поверхности мицелл вызывает их рост и, как следствие, заметное уменьшение локальной молекулярной подвижности ионов ПАВ внутри мицеллы, причем эффект мономера значительно превосходит эффект простых электролитов, как неорганической, так и органической природы. Несмотря на то что полученные данные косвенно свидетельствуют о том, что исследуемый мономер индуцирует рост мицелл ПАВ, ранее размеры мицелл ПАВ определены не были. Поэтому задачей настоящей работы являлось исследование структурных изменений мицелл ПАВ в результате его взаимодействия с противоположно заряженным ионогенным мономером. Исследования были проведены с использованием катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и анионного мономера – 2-акриламид-2-метилпропан сульфокислоты (АМС). Поскольку электростатическое взаимодействие компонентов лежит в основе формирования ассоциата мономер–ПАВ, то очевидно, что мицеллы катионного ПАВ и анионный мономер будут взаимодействовать аналогично, а интерес к мономеру обусловлен потенциальным практическим применением полимеров на его основе. Так, например, на его основе изготавливают мембранны [10], заменители суставов, хрящей и мягких тканей [11, 12] и др.

Таким образом, целью данной работы является изучение особенностей взаимодействия мицелл цетилtrimетиламмоний бромида с молекулами 2-акриламид-2-метилпропан сульфокислоты методом капиллярной вискозиметрии.

## Экспериментальная часть

ЦТАБ с брутто-формулой  $C_{19}H_{42}BrN$  и АМС производства «Amresco» (США) использовали без дополнительной очистки. Структурная формула исследуемого мономера приведена ниже:



Для проведения исследований готовили как чистые водные растворы ЦТАБ, так и растворы ЦТАБ, содержащие мономер. В этом случае концентрация ЦТАБ была фиксирована, а концентрацию мономера варьировали. Исследования были проведены в широком диапазоне концентраций ПАВ и мольных соотношений АМС/ЦТАБ. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, растворы перед измерениями выдерживались для установления равновесия, как минимум, несколько часов.

Измерение вязкости проводили в вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,54 мм при температуре  $30 \pm 0,1$  °С. Постоянная вискозиметра составляла  $0,010824 \text{ mm}^2/\text{c}^2$ . Термостатирование растворов осуществляли с использованием вискозиметрической бани TERMEX. Плотность растворов определяли с использованием вибрационного измерителя плотности жидкостей ВИП-2М. Динамическую вязкость растворов определяли по формуле (1):

$$\eta = \frac{g \cdot t \cdot \kappa \cdot \rho}{9807 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость,  $\text{мПа}\cdot\text{с}$ ;  $g$  – ускорение свободного падения в месте измерения,  $\text{мм}/\text{с}^2$ ;  $t$  – среднее время истечения раствора,  $\text{с}$ ;  $k$  – постоянная вискозиметра,  $\text{мм}^2/\text{с}^2$ ;  $\rho$  – плотность раствора  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Используя полученные значения вязкости,  $\eta$ , и вязкость растворителя,  $\eta_0$ , рассчитывали относительную вязкость по формуле (2):

$$\eta_{\text{OTH}} = \frac{\eta}{\eta_0}. \quad (2)$$

## Результаты и их обсуждение

Известно, что вязкость разбавленных мицеллярных растворов, т. е. таких растворов, в которых мицеллы являются сферическими и не взаимодействуют друг с другом, подчиняется уравнению Эйнштейна, предложенного им для разбавленных суспензий с твердыми шаро-

образными частицами,  $\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi)$ , где  $\eta$  – вязкость раствора,  $\eta_0$  – вязкость жидкой дисперсионной среды;  $\alpha$  – фактор формы;  $\varphi$  – объемная доля дисперсной фазы.

Для сферических частиц фактор формы в уравнении Эйнштейна равен 2,5 [13, 14]. Однако экспериментально уравнение Эйнштейна подтверждается только для предельно разбавленных суспензий, а фактор формы оказывается часто больше 2,5 даже для сферических частиц [15, 16].

Анизометричные частицы (цилиндры, эллипсоиды и др.) способны вращаться в сдвиговом течении. Поскольку вязкое трение и скорость вращения максимальны, когда анизометрическая частица перпендикулярна потоку, и ми-

нимальны, когда частица параллельна потоку, то возникает преимущественная ориентация частиц вдоль потока при сдвиговом течении. Вращательное броуновское движение препятствует такой ориентации. Все это приводит к существенному усложнению реологического поведения несферических частиц, а фактор формы для них существенно отличается от 2,5. Поэтому в рамках настоящей работы был использован другой поход, детально описанный в работах [17, 18].

На рис. 1 представлены экспериментально полученные зависимости относительной вязкости водных растворов ЦТАБ (кривая 1) и растворов эквимольной смеси АМС/ЦТАБ (кривая 2) от концентрации.

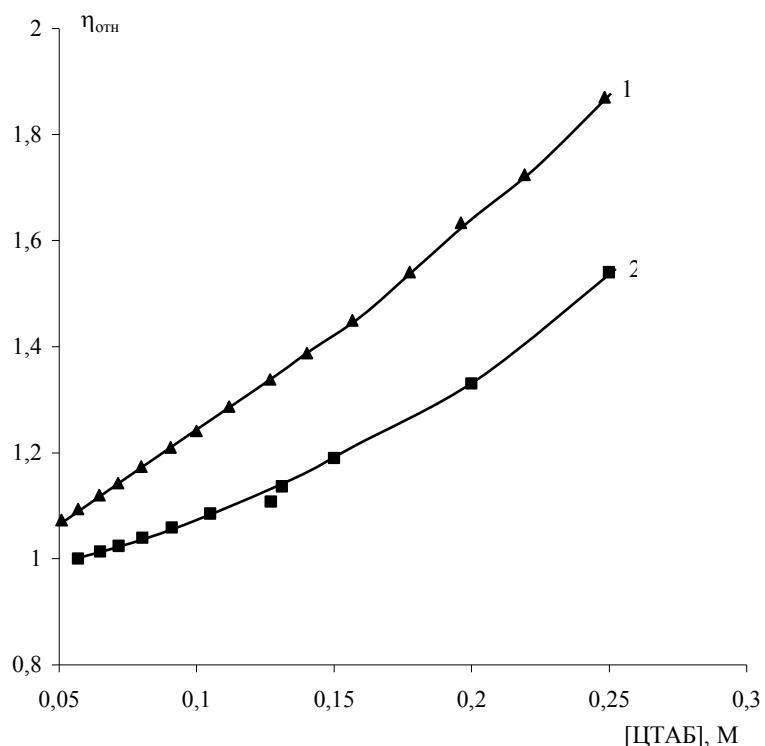


Рис. 1. Концентрационная зависимость относительной вязкости мицеллярных растворов ЦТАБ:  
1 – в чистой воде; 2 – содержащих эквимольное количество АМС

Видно, что вязкость растворов плавно возрастает в широком диапазоне концентраций ПАВ вплоть до концентрации 300 мМ, что предполагает и небольшие изменения в мицеллах при таком содержании ПАВ. Обращает на себя внимание тот факт, что вязкость растворов эквимольной смеси АМС/ЦТАБ меньше вязкости чистых растворов ЦТАБ, несмотря на более высокую брутто-концентрацию веществ в растворе. Можно полагать, что косвенно это подтверждает тот факт, что ионогенные мономеры,

сорбируясь на поверхности мицелл противоположно заряженного ПАВ индуцируют их рост. Действительно, при фиксированной концентрации ПАВ рост мицелл может происходить только за счет перераспределения ионов ПАВ, уже имеющихся в растворе, между мицеллами большего размера. В результате этого процесса мицелл становится меньше и, как результат, вязкость таких растворов тоже оказывается меньше, чем вязкость чистых растворов ЦТАБ той же концентрации.

Как уже было отмечено выше, вязкость разбавленных мицеллярных растворов подчиняется уравнению Эйнштейна. В предположении о сферической форме частиц получены зависимости объемной доли,  $\phi$ , мицелл ЦТАБ от молярной концентрации ПАВ (рис. 2).

Рассчитанные значения  $\phi$  существенно превышают объемную долю сухого растворенного вещества  $\phi_c$ . Покажем это на конкретном примере. Для раствора ЦТАБ с молярной концентрацией 0,1 рассчитанное значение  $\phi$  составляет 0,097, что в 2,7 раз больше объемной доли сухого растворенного вещества ( $\phi_c = 0,036$ ). Столь существенное различие свидетельствует о высокой степени гидратации мицелл ПАВ в растворе. Действительно, из теории известно, что полярные группы молекул ПАВ, образующие поверхность мицелл всегда сильно гидратированы. Кроме этого противоионы мицеллы также сильно гидратированы, поэтому в общую степень гидратации мицеллы вносят также вклад противоионы, ас-

социированные с поверхностью мицелл. В то же время в работах [19, 20] отмечено, что степень гидратации мицелл ПАВ не меняется вблизи ККМ2, а в работе [21] показано, что степень гидратации мицелл снижается, так как изменение формы мицелл из сферической в эллипсоидальную сопровождается увеличением плотности упаковки ионов ПАВ в мицеллах, что, в свою очередь, сопровождается вытеснением воды из приповерхностного слоя мицелл. Следовательно, экспериментально полученная концентрационная зависимость объемной доли ПАВ является, в определенной степени, кажущейся. Для определения фактора формы мицелл нами был использован подход, описанный в работе [17].

Для экспериментальной концентрационной зависимости объемной доли ПАВ в области малых концентраций был определен закон изменения объемной доли ПАВ от концентрации, и действие этого закона было распространено на весь концентрационный интервал.

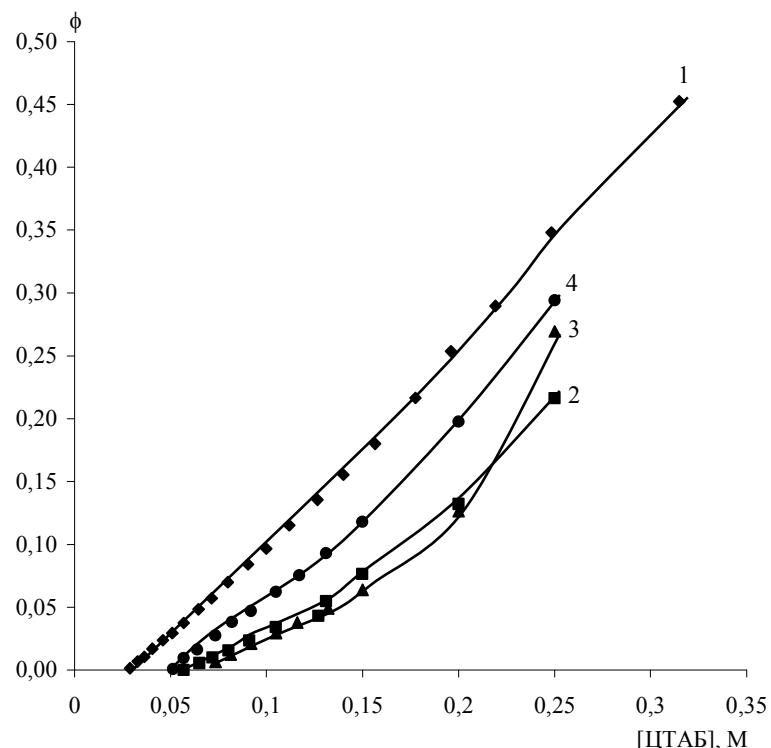


Рис. 2. Зависимость объемной доли мицелл ЦТАБ от молярной концентрации ПАВ:  
1 – чистые растворы ЦТАБ; 2 – смесь АМС/ЦТАБ содержащая двукратный недостаток мономера;  
3 – эквимольная смесь АМС/ЦТАБ; 4 – смесь АМС/ЦТАБ содержащая двукратный избыток мономера

Зависимость вязкости растворов, содержащих анизометрические мицеллы, от фактора формы и объемной доли ПАВ в растворе описывается уравнением Симха–Эйнштейна [19]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + \alpha \cdot \phi + v \cdot \phi^2,$$

где  $\eta$  – вязкость раствора,  $\eta_0$  – вязкость жидкой дисперсионной среды;  $\alpha$  – фактор формы;  $\phi$  – объемная доля дисперсной фазы;  $v$  – мера турбулентности, связанная с гидродинамическим взаимодействием частиц.

Используя уравнения Симха–Эйнштейна без

учета гидродинамического взаимодействия, рассчитывали фактор формы, который связан с отношением полуосей эллипсоида вращения,  $P$ , уравнением:

$$\alpha = 2,5 + 0,4075 \cdot (P - 1)^{1,508}.$$

Уравнение применимо для значений  $P$  от 1 до 20. Выражая из уравнения параметр  $P$ , получаем:

$$P = 1 + \left[ \frac{\alpha - 2,5}{0,4075} \right]^{\frac{1}{1,508}}.$$

Рассчитанные значения параметра  $P$  для чистых растворов ПАВ при различных концентрациях приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Влияние концентрации цетилтриметиламмоний бромида на размеры мицелл**

[ЦТАБ], мМ	Фактор формы, $\alpha$	Отношение полуосей, $P = b / a$	Малая полуось, $a$ , нм	Большая полуось, $b$ , нм
50	2,5	1,1	2,3	2,6
100	2,5	1,1		2,6
150	2,6	1,4		3,6
250	3,0	2,1		4,7
400	8,0	6,6		15,2

Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что, действительно, мицеллы ЦТАБ растут с увеличением концентрации ПАВ в растворе даже в бессолевых средах. Так, если при концентрации 100 мМ, форма мицелл мало отличается от сферической, о чем свидетельствует фактор формы практически равный 2,5, то при концентрации ПАВ 400 мМ фактор формы равен 8.

Рост мицелл обычно происходит в одном измерении с образованием агрегатов с круговым поперечным сечением. При этом гидрофобное ядро имеет радиус, совпадающий с радиусом сферических мицелл, который равен длине вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ, а линейная длина таких агрегатов может варьироваться в широких пределах. Использование модели эллипсоида вращения для описания формы мицелл ДДС предполагает, что в этом случае радиус мицеллы соответствует малой полуоси  $a$ , а большая полуось  $b$  – линейной длине мицеллы. Радиус мицеллы не может быть больше длины вытянутой алкильной цепи молекулы ПАВ, равной  $l_{\max}$ , оцениваемой обычно по формуле:

$$l_{\max} = 1,5 + 1,265 \cdot n_c,$$

где  $n_c$  – число атомов углерода в алкильном фрагменте ПАВ.

Простой расчет по приведенной выше формуле дает значение длины малой полуоси для ЦТАБ – 2,3 нм. Используя это значение и значение отношения полуосей, можно оценить значения длины большой полуоси, которые также представлены в табл. 1. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что длина большой полуоси закономерно увеличивается с ростом концентрации ПАВ и при концентрации ЦТАБ 400 мМ большая полуось больше малой полуоси примерно в семь раз и составляет величину порядка 15 нм.

Среди других факторов (кроме концентрации ПАВ), оказывающих влияние на размеры мицелл, следует отметить природу противоионов и присутствие электролитов. Органические противоионы, как правило, вызывают сильный рост мицелл. Введение электролитов также способствует росту мицелл. В связи с этим сорбция мономера на поверхности мицелл ЦТАБ и замена противоионов ЦТАБ на анионы мономера должна, очевидно, вызывать рост мицелл ЦТАБ. Более того, введение мольного избытка мономера приведет к дополнительному росту мицелл, так как избыточную часть мономера, не связанную с мицеллами ЦТАБ, можно рассматривать как простой электролит. Данные о влиянии мономера на фактор формы и отношение полуосей представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Влияние мольного соотношения компонентов на геометрические характеристики ассоциатов АМС/ЦТАБ**

[ЦТАБ], мМ	Мольное соотношение [АМС]/[ЦТАБ]					
	0,5		1		2	
	$\alpha$	$P$	$\alpha$	$P$	$\alpha$	$P$
150	2,5	1,2	3,1	2,3	2,6	1,1
200	3,2	2,4	3,5	2,8	2,9	1,9
250	4,9	4,3	4,2	3,6	3,2	2,4

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что при фиксированном соотношении мономер/ПАВ мицеллы ЦТАБ увеличиваются в размерах с ростом концентрации ПАВ, что свидетельствует об эффективном связывании молекул мономера мицеллами ПАВ. В эквимольном соотношении компонентов для концентраций ПАВ 150 и 200 мМ, а также двукратном недостатке мономера при концентрации

ЦТАБ 250 мМ наблюдается максимальный размер образующихся ассоциатов, форма мицелл становится отличной от сферической. Дальнейшее введение мономера приводит к структурным перестройкам и уменьшению размеров агрегатов, что может быть обусловлено увеличением ионной силы раствора, которая приводит к подавлению связывания компонентов.

Таким образом, в работе были изучены особенности взаимодействия мицелл цетилtrimетиламмоний бромида с молекулами 2-акриламид-2-метилпропан сульфокислоты методом капиллярной вискозиметрии, определены геометрические характеристики образующихся ассоциатов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Polowinski S. Template polymerization and copolymerization / S. Polowinski // *Prog. Polym. Sci.* - 2002. - V. 27. - P. 537-577.
2. Паписов, И. М. Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов / И. М. Паписов // Высокомолекулярные соединения Сер. Б. - 1997. - Т. 39, № 3. - С. 562-574.
3. Паписов, И. М. О принципиальной возможности регенерации макромолекулярной матрицы в процессе матричной полимеризации / И. М. Паписов, А. А Литманович // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. - 1985. - Т. 27, № 10. - С. 2157-2159.
4. Особенности полимеризации N,N,N,N-тетраметил[метакрилоилоксиэтил]аммоний метилсульфата в растворе додецилсульфата натрия и свойства образующихся комплексов / Ю. В. Шулевич, О. Ю. Ковалева, А. В. Навроцкий, Ю. А. Захарова, А. Б. Зезин, И. А. Новаков // Высокомолекулярные соединения. - 2007. - Т. 49, № 12. - С. 2085-2091.
5. Матричная полимеризация N,N-диметил-N-этил-N-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида в мицеллярном растворе додецилсульфата натрия и свойства полученных полиэлектролитов / Ле Тхи Доан Чанг, Нгуен Хыу Тхуи, Ю. В. Шулевич, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. - Волгоград, 2012. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). - С. 154-159.
6. Применение комплексов полиэлектролит - ПАВ для очистки жироодержащих сточных вод / Ю. В. Шулевич, Нгуен Хыу Тхуи, М. Е. Червятина, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 / ВолгГТУ. - Волгоград, 2011. - (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 8). - С. 177-182.
7. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]; пер. с англ. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. - 528 с.
8. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в разбавленных водных растворах: исследование методом ЭПР / М. В. Мотякин [и др.] // Коллоидный журнал. - 2009. - Т. 71, № 5. - С. 657-661.
9. Взаимодействие катионного мономера с додецилсульфатом натрия в концентрированных водных растворах: ЭПР-спектроскопия и ротационная вискозиметрия / Ю. В. Шулевич [и др.] // Коллоидный журнал. - 2015. - Т. 77, № 1. - С. 108-114.
10. Crespy, D. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers / D. Crespy, K. Landfester // *Beilstein Journal of Organic Chemistry*. - 2010. - V. 6. - P. 1132-1148.
11. Chianella, I. Computational approach to the rational design of molecularly imprinted polymers for voltammetric sensing of homovanillic acid / I. Chianella, M. Lotierzo, S.A. Piletsky // *Analytical Chemistry*. - 2002. - V. 74. - P. 1288-1293.
12. Krishna-Rao, K.S. pH Sensitive hydrogels based on acryl amides and their swelling and diffusion characteristics with drug delivery behavior / K.S. Krishna-Rao, Ha C.S. // *Polymer Bull.* -2009. - V. 62. - P. 167-181.
13. Рейнер, М. Реология / М. Рейнер. - М.: Наука, 1965. - 224 с
14. Бэтчелор, Дж. К. Введение в динамику жидкости / Дж. К. Бэтчелор; пер. с англ. В. П. Вахомчика, А. С. Попова, под ред. Г. Ю. Степанова. - М.: Мир, 1973. - 758 с.
15. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. - М.: Альянс, 2004. - 464 с.
16. Матвеенко, В. Н. Вязкость и структура дисперсных систем / В. Н. Матвеенко, Е. А. Кирсанов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. - 2011. - Т. 52, № 4. - С. 243-276.
17. Экспериментальные исследования структурных изменений мицелл бромида цетилtrimетиламмония / Т. Г. Мовчан [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2006. - Т. 12, № 1. - С. 83-91.
18. Экспериментальные исследования структурных изменений мицелл бромида цетилtrimетиламмония в присутствии бромида калия / Т. Г. Мовчан [и др.] // Механика композиционных материалов и конструкций. - 2009. - Т. 15, № 1. - С. 43-51.
19. Сердюк, А. И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. - Киев: Наукова думка. - 1978. - 204 с.
20. Волков, В. А. Влияние формы мицелл и температуры на гидратацию неионных ПАВ / В. А. Волков // Коллоидный журнал. - 1973. - Т. 36, № 6. - С. 1050-1053.
21. Львов, В. Г. Исследование мицеллярных свойств олеата натрия в водных растворах вискозиметрическим и ультраакустическим методами / В. Г. Львов, А. И. Сердюк // Коллоидный журнал. - 1983. - Т. 45, № 6. - С. 1090-1096.

#### REFERENCES

1. Polowinski S. Template polymerization and copolymerization / S. Polowinski // *Prog. Polym. Sci.* - 2002. - V. 27. - P. 537-577.
2. Papisov I.M. Template polymerization and other template and pseudomatrix processes as a way of obtaining composite materials. Papisov // *Polymer Science, Ser. B.* - 1997. - Т. 39, No. 3. - P. 562 - 574.
3. Papisov, I.M. On the fundamental possibility of regeneration of a macromolecular template in the process of template polymerization / I.M. Papisov, A.A. Litmanovich // *Polymer Science. Ser. A.* - 1985. - Т. 27, No. 10. - P. 2157-2159.
4. Peculiarities of polymerization of N, N, N, N-trimethyl [methacryloyloxyethyl] ammonium methyl sulfate in a solution of sodium dodecyl sulfate and the properties of the complexes formed / Yu.V. Shulevich [et al] // *Polymer Science*. - 2007. - P. 49, No. 12. - P. 2085-2091.
5. Template polymerization of N, N-dimethyl-N-ethyl-N-methacryloyloxyethylammonium bromide in a micellar solu-

- tion of sodium dodecyl sulfate and the properties of the obtained polyelectrolytes / Le Thi Doan Chang [et al] // Izvestia VSTU. Chemical sciences. - 2012. - No. 5. - P. 154-159.
6. The use of polyelectrolyte-surfactant complexes for the purification of fat-containing wastewater / Yu.V. Shulevich [et al] // Izvestia VSTU. Chemical sciences. - 2011. - No. 2. - P. 177-182.
7. Surface-active substances and polymers in aqueous solutions / K. Holmberg [et al] - Moscow: BINOM. Laboratory of Knowledge, 2007. - 528 pp.
8. Interaction of a cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in dilute aqueous solutions: EPR study / M.V. Motyakin [et al] // Colloid Journal. - 2009. - Vol. 71, No. 5, p. 657-661.
9. Interaction of cationic monomer with sodium dodecyl sulfate in concentrated aqueous solutions: EPR spectroscopy and rotational viscosimetry / Yu.V. Shulevich [et al] // Colloid Journal. - 2015. - Vol. 77, No. 1, P. 108-114.
10. Rayner, M. Reology / M. Reiner. - Moscow: Nauka, 1965. - 224 pages
11. Crespy, D. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers / D. Crespy, K. Landfester // Beilstein Journal of Organic Chemistry. - 2010. - V. 6. - P. 1132-1148.
12. Chianella, I. Computational approach to the rational design of molecularly imprinted polymers for voltammetric sensing of homovanillic acid / I. Chianella, M. Lotierzo, S.A. Piletsky // Analytical Chemistry. - 2002. - V. 74. - P. 1288-1293.
13. Krishna-Rao, K.S. pH Sensitive hydrogels based on acryl amides and their swelling and diffusion characteristics with drug delivery behavior / K.S. Krishna-Rao, Ha C.S. // Polymer Bull. -2009. - V. 62. - P. 167-181.
14. Betchelor JK Introduction to the dynamics of liquids / J.K. Bachelor; trans. with English. V.P. Vakhomchik and A.S. Popova, ed. G.Yu. Stepanova. - Moscow: Mir, 1973. - 758 p.
15. Frolov, Yu.G. Course of colloid chemistry / Yu.G. Frolov. - Moscow: Alliance, 2004 - 464 p.
16. Matveenko, V.N. Viscosity and structure of disperse systems. Matveenko, E.A. Kirsanov // Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry. - 2011. - T.52, № 4. - C. 243 - 276.
17. Experimental studies of structural changes in cetyltrimethylammonium bimide micelles / Movchan T.G. [et al] // Mechanics of composite materials and structures. - 2006. - T. 12, №1. - P. 83-91.
18. Experimental studies of structural changes in cetyltrimethylammonium bimide micelles in the presence of potassium bromide / Movchan T.G. [et al] // Mechanics of composite materials and structures. - 2009. - T. 15, №1. - P. 43-51.
19. Serdyuk, A.I. Micellar transitions in surfactant solutions / Serdyuk, A.I., Kucher R.V. // Kiev, Naukova Dumka. - 1978. - 204 p.
20. Volkov, V.A. Influence of micelle shape and temperature on the hydration of nonionic surfactants / Volkov V.A. // Colloid Journal. - 1973. - Vol. 36, No. 6, P. 1050-1053.
21. Lvov, V.G. Investigation of the micellar properties of sodium oleate in aqueous solutions by viscosimetric and ultrasonic methods / Lvov V.G., Serdyuk A.I. // Colloid Journal. - 1983. - Vol. 45, No. 6, P. 1090-1096.

**E. G. Dukhanina, D. S. Bykov, Yu. V. Shulevich, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov**

**INFLUENCE OF 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANESULFONIC ACID  
ON THE FORMATION AND STRUCTURE OF CATION SURFACTANT MICELLE**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The interaction of anionic monomer 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid with cetyltrimethylammonium bromide in concentrated solutions, with concentration of cetyltrimethylammonium bromide from 150 mM to 250 mM and monomer concentration from 75 mM to 500 M by capillary viscometry was studied. It was shown that the monomer molecule induces the growth of surfactant micelles, but the surfactant concentration more than 200 mM, or the introduction of a double excess of monomer causes the reverse effect - the size of the associates decrease.

**Keywords:** Viscosimetry, surfactant, ionic monomer, template polymerization, Einstein's equation, micelle, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid, cetyltrimethylammonium bromide.

УДК 541.64: 519.81

**E. B. Дербишер<sup>1</sup>, И. В. Гермашев<sup>2</sup>, В. Е. Дербишер<sup>1</sup>**

**ВЫБОР ИНГРЕДИЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ  
НА ОСНОВЕ СОПОСТАВЛЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ**

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup> Волгоградский государственный университет

E-mail: derbisher2@vstu.ru

В статье рассмотрены теоретические предложения анализа веществ при неопределенных данных об их свойствах на основе использования зависимости «структура – свойство». Приведен общий маршрут выбора ингредиентов полимерных композиций в условиях неопределенности. Даны примеры.

**Ключевые слова:** полимерная композиция, ингредиент, фактор неопределенности, свойства, функция принадлежности.

Многие свойства полимерных композиций и материалов на их основе часто трудно сопоставить и выбрать оптимальный, из-за их разнообразия и разброса характеристик. Это приводит к существенной неопределенности при анализе их технической значимости.

На рис. 1 представлены основные причины возникновения такой неопределенности, из анализа которых следует, что сегодня необходимо использовать адекватные проблеме исследовательские инструменты, повышающие объективность оценок полимерного материала как коммерческого продукта. Это же относится и к ингредиентам исходных композиций.

### Экспериментальная часть

В табл. 1 с учетом объема данной статьи, приведена небольшая выдержка не всегда в необходимой мере учитываемых в технологии экологических характеристик ряда распространенных ингредиентов полимерных композитов (ПК). Данные взяты из справочной литературы [1, 2]. Решить, какое из веществ, в данном случае является самым опасным или безопасным, и выдать рекомендации по снижению экологической напряженности ПК, оказывается нетривиальной задачей даже для короткой выборки из трех веществ.



Рис. 1. Неопределенности свойств полимерных материалов

В представленной выборке выступают следующие факторы неопределенности.

1. Неоднозначность характеристики вредности (опасности, безопасности) – это и токсичность, и класс опасности, и ПДК или LD<sub>50</sub> и другие.

2. Разновидность данных. В табл. 1 представлены числовые, интервальные и словесные характеристики.

3. Разнородность данных. Например, если мы захотим сравнить, что хуже (или лучше?) ПДК 0,006–0,01 мг/м<sup>3</sup> или LD<sub>50</sub> 0,4–0,85 г/кг, или токсичность, то сделать это невозможно.

4. Неполнота данных. Некоторые данные отсутствуют.

Как видно из сказанного, объективная оценка, основанная на количественных параметрах, требует соответствующего инструмента.

Таблица 1

#### Характеристики ингредиентов полимерных композиций

№ п/п	Торговое и химическое название	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	LD <sub>50</sub> , г/кг	Токсичность	ПК <sub>р</sub> , мг/л	Класс опасности
1	Альтакс, Бис(2-бензотиазолил) дисульфид	–	–	Слабо токсичен	–	–
2	Гипериз, гидропероксид кумола	0,007	–	Токсичен	–	II
3	Тирам, тетраметилтирам-дисульфид	0,006–0,01	0,4–0,85	Токсичен	–	–

## Результаты и их обсуждение

Отметим, что многие современные методы анализа свойств веществ, материалов и изделий в конечном итоге сводятся к использованию зависимости «структура – свойство». В ходе наших исследований рассматривались отдельные теоретические подходы анализа веществ при неопределенных данных об их свойствах в рамках такой зависимости [3–5]. Используем это и приведем общий маршрут метода применительно к данной теме. Он заключается в нижеследующем.

1. Постановка задачи.

2. Определение пространства параметров, описывающих ингредиенты ПК и сами ПК.

3. Определение значений параметров (обозначим их как  $Q_{ij}$ ) для каждого вещества ( $i$ -вещество,  $j$ -свойство, параметр).

4. Выбор эталона.

5. Определение значений параметров  $Q_{0j}$  для эталона.

6. Выявление среднего значения  $q_{ij}$  и допустимого отклонения от него  $\delta_{ij}$  параметра  $Q_{0j}$  соединения № $i$ .

7. Выбор функции принадлежности.

8. Определение нечеткого множества  $\hat{Q}_{ij}$  для каждого значения  $Q_{ij}$ .

9. Вычисление индекса равенства  $v_{ij}$  нечетких множеств  $\hat{Q}_{ij}$  и  $\hat{Q}_{0j}$ .

10. Интерпретация величин  $v_{ij}$ .

Рассмотрим выбор антиприена для полимерной композиции по этому маршруту, используя, например, данные табл. 2.

1. Набор фосфорсодержащих антиприенов  $S=\{s_i| i=1, n\}$  расположим в порядке убывания активности.

2. В качестве параметров активности, как видно из табл. 2, взяты следующие характеристики: кислородный индекс ( $x_1$ ), %; концентрация (%) антиприена в полимерной композиции ( $x_2$ ); мольная доля (%) фосфора в антиприене ( $x_3$ ).

Опишем пространство параметров  $x_j$ ,  $j=1, m$ . В данном случае  $m = 3$  и  $x_j \in [0, 100]$ .

3. В ходе лабораторных экспериментов и из справочной литературы определены значения  $Q_{ij}$  параметров  $x_j$  для каждого  $s_i$ .

4. Выберем лучшие показатели в представленном ряду антиприенов.

5. Сформируем антиприен  $s_0$ , обладающий наилучшими показателями  $Q_{0j}$  параметров  $x_j$ .

6. Положим  $q_{ij} = Q_{ij}$ ,  $\delta_{ij} = \Delta Q_{ij}$ . ( $Q_{ij}$  – это некоторое приближенное число, полученное с абсолютной погрешностью  $\Delta Q_{ij}$ ).

7. В качестве функции принадлежности используем  $\mu_{ij}$ :

$$\mu_{ij}(x_j) = e^{-\frac{(x_j - q_{ij})^2}{\delta_{ij}^2} \ln 2}.$$

8. Выделим нечеткие множества  $\hat{Q}_{ij} = \{x_j | \mu_{ij}(x_j)\}$ ,  $i=1, n$ ,  $j=1, m$ .

9. Определим  $v_{ij}$ .

$$v_{ij} = \max_{x_j} \min \left( \mu_{ij}(x_j), \mu_{0j}(x_j) \right).$$

10. Проведем интерпретацию путем ранжирования антиприенов. Для этого выведем интегральную оценку  $v_i$  путем взвешенного голосования:

$$v_i = \sum_{j=1}^m \alpha_j v_{ij},$$

где  $\alpha_j \geq 0$ ,  $\sum_{j=1}^m \alpha_j = 1$ ,  $i=1, n$ ,  $j=1, m$ .

Коэффициент  $\alpha_j$  показывает значимость  $j$ -того критерия.

Этот путь дает возможность выбирать оптимальные ингредиенты ПК на основе:

1. Ранжирования добавок по активности.
2. Классификации добавок.
3. Верификация свойств ингредиентов.
4. Экспертизы веществ.
5. Прогнозирования активности.
6. Конструирования химических формул добавок и оценка их возможных свойств.

В качестве обобщения рассмотренной методики приводим рис. 2, показывающий в полном объеме путь, который приводит к выбору ингредиента. Для упрощения решения, в целом, ингредиенты можно разделить в соответствии с рассмотренным выше подходом на:

- 1) высоко активные – производящие выраженный эффект в малых количествах;
- 2) умеренно активные – производящие эффект при высокой концентрации;
- 3) мало активные – в концентрационном диапазоне по пунктам 1 и 2 эффект малозаметен;
- 4) неактивные (инертные) – эффекта нет.
- 5) неполезные – ухудшают свойства.

Остановимся на четырех первых.

Для классификации по приведенным четырем градациям мы предлагаем следующие количественные показатели  $v_i$ :

- 1) высоко активные – 0,70–1,00;
- 2) умеренно активные – 0,60–0,6;
- 3) мало активные – 0,40–0,59;
- 4) неактивные – 0,00–0,39.

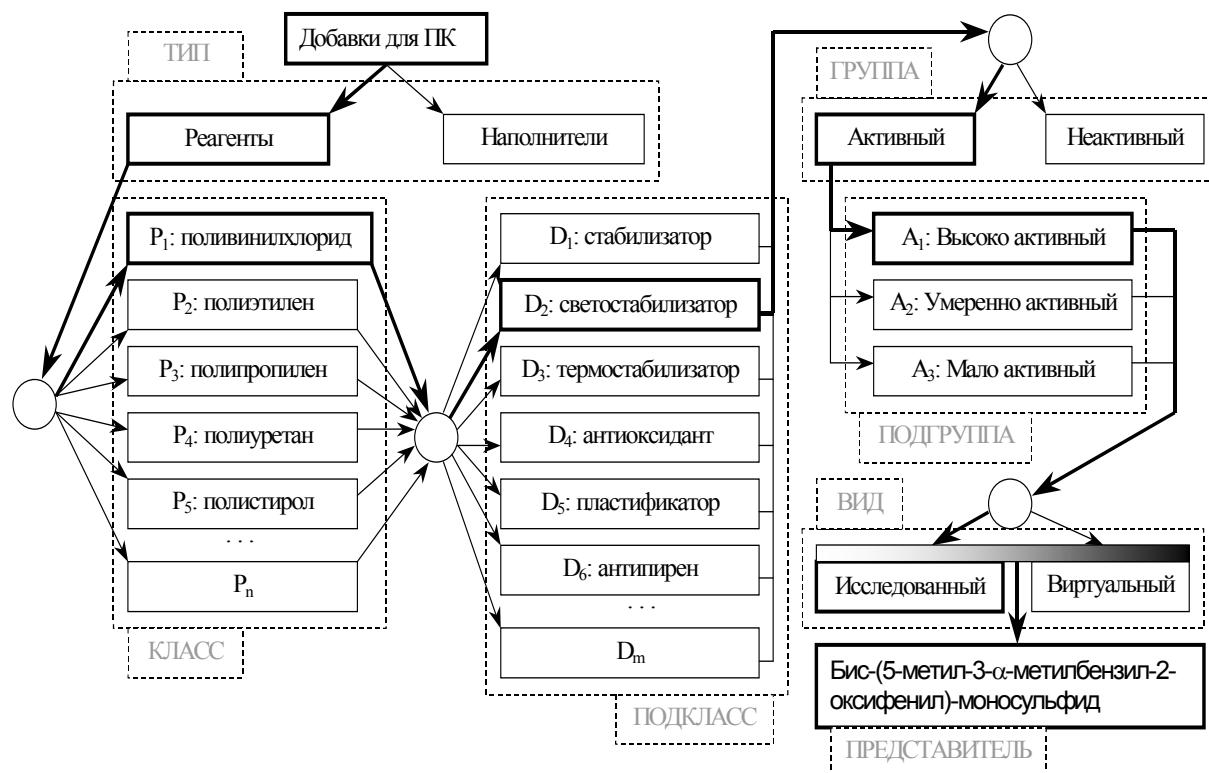


Рис. 2. Маршрут движения к активному ингредиенту полимерной композиции

Таблица 2

## Классификация выборки фосфорсодержащих антипиренов

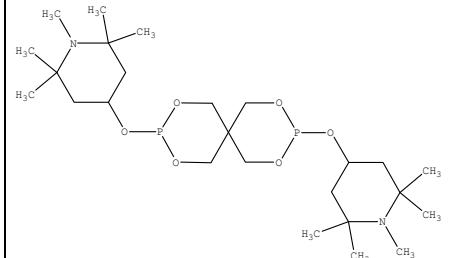
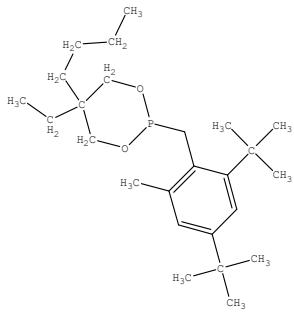
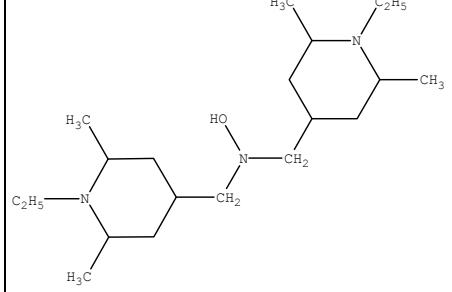
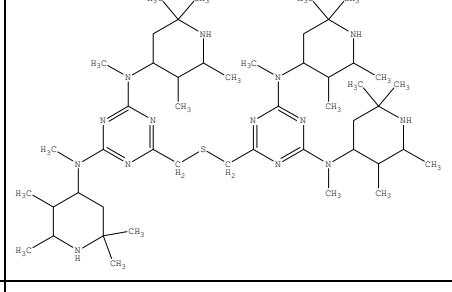
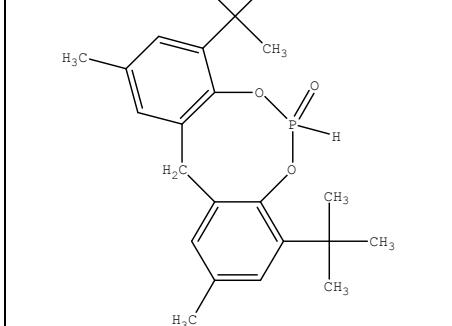
№ добавки, i	Формула	Индекс равенства, v <sub>i</sub>	Признак по классификации
1	<chem>O=[P]([O-])[C]([O-])Nc1ccccc1</chem>	0,52	Мало активный
2	<chem>O=[P]([O-])[C]([O-])O</chem>	0,53	Мало активный
3	<chem>CC(C)(C)OP(=O)(OCC)OC</chem>	0,66	Умеренно активный
4	<chem>O=[P]([O-])[C]([O-])CCBr</chem>	0,70	Высоко активный

В табл. 2 приведены результаты классификации активных добавок на примере выборки антипиренов, взятых из работы [4]. С точки зрения указанных подходов, наиболее эффективна структура 4 (табл. 2) со значением  $v_i = 0,70$ .

В качестве экспериментальной апробации рассмотренных выше подходов (рис. 2) нами проведено тестирование ряда органических соединений в качестве ингредиентов полипропиленовых композиций и осуществлен выбор некоторых из них для синтетических предложений (табл. 3).

Таблица 3

## Результаты сопоставления химических структур и тестовой проверки их в качестве добавок к полипропилену

№	Химическое название	Структура соединения	Функциональное назначение	Прогнозируемая группа активности (вероятность, %)	Экспериментальное подтверждение
1	3,9-бис-(1,2,2,6,6-пентаметил-4-пиперидилокси)-2,4,8,10-тетраокс-3,9-фосфа-спиро-(5,5)-ундекан		TC	Активные (79) Высокоактивные (69)	+
			CC	Активные (74) Умеренно активные (82)	— +
			АП	—	—
2	5-бутил-2-(2,4-дитетра-бутил-6-метил-бензил)-5-этил-[1,3,2]диоксифосфонат		TC	Активные (89) Высокоактивные (84)	+
			CC	Неактивные (59)	+
			АП	Активные (72) Умеренноактивные (83)	+
3	N,N'-бис-(1-этил-2,6-диметил-пиперидин-4-илметил)гидроксиламин		TC	Активные (89) Умеренноактивные (78)	+
			CC	Активные (85) Умеренно активные (87)	— +
			АП	—	—
4	N,N'-диметил-N,N'-бис-(2,2,5,6-тетраметил-пиперидин-4-ил)-илметилсульфанилметил-[1,3,5]триазин-2,4-диамин		TC	Активные (67) Умеренно активные (81)	— +
			CC	Активные (83) Высокоактивные (67)	+
			АП	—	—
5	4,8-ди-трет-бутил-2,10-диметил-12n-5,7-диокса-6-фосфа-дибензо[а,б]циклооктан-кислота		TC	Неактивные (82) Активные (63)	+
			CC	Высокоактивные (87) Активные (56)	+
			АП	Умеренно активные (89)	+

Таким образом, предлагаемая методика дает возможность как исследователю, так и технологу на основе сопоставления свойств выбирать ингредиенты и принимать количественно обоснованные составы при проектировании ПК. В практических условиях для постоянного обновления ассортимента ПК и поиска новых технических решений необходимо создать профилированную базу данных, пространство параметров максимально расширить, процесс алгоритмизировать, а задачи формулировать «под заказ» с учетом не только технико-эксплуатационных, но и экономических факторов, используя достижения современной вычислительной техники.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Резниченко, С. В. Большой справочник резинщика. В 2 ч. / С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозов (ред.). – М.: Техинформ, 2012. – 1400 с.
2. Лазарев, Н. В. Вредные вещества в промышленности. В 2 т. Т 2 / Н. В. Лазарев. – М.: Книга по Требованию, 2013. – 624 с.
3. Дербишер, В. Е. Количественная оценка эффективности термо- и фотостабилизирующих добавок в полимерных композитах на основе представлений о нечетких множествах / В. Е. Дербишер, И. В. Гермашев, Г. Г. Бодрова // Высокомолекулярные соединения. – 1997. – Т. 39, № 6. – С. 960–964.

4. Гермашев, И. В. Оценка активности антипиленов в эластомерных композициях с помощью нечетких множеств / И. В. Гермашев, В. Е. Дербишер, С. А. Орлова // Каучук и резина. – 2001. – № 6. – С. 15–17.

5. Дербишер, В. Е. Компьютеризированная методика прогнозирования активных добавок к полимерным композициям / В. Е. Дербишер, И. В. Гермашев, Е. А. Колесникова // Пластические массы. – 1999. – № 2. – С. 32–35.

#### REFERENCES

1. Reznichenko, S.V. Bolshoy spravochnik rezinschika (v 2-h chastyah) / Reznichenko S.V., Morozov Yu.L. (red.). – M.: Tehinform, 2012. – 1400 s.
2. Lazarev, N. V. Vrednyie veschestva v promyshlennosti V 2t. T 2 / N. V. Lazarev – M.: Kniga po Trebovaniyu, 2013. – 624 s.
3. Derbisher, V. E. Kolichestvennaya otsenka effektivnosti termo- i fotostabiliziruyushchih dobavok v polimernyih kompozitah na osnove predstavleniy o nechetkikh mnozhestvah / V. E. Derbisher, I. V. Germashev, G. G. Bodrova // Vyisokomolekulyarnye soedineniya. – 1997. – Т. 39, N 6. – S. 960–964.
4. Germashev, I. V. Otsenka aktivnosti antipirenov v elastomernyih kompozitsiyah s pomoschyu nechetkikh mnozhestv / I. V. Germashev, V. E. Derbisher, S. A. Orlova // Kauchuk i rezina. – 2001. – N 6. – S.15–17.
5. Derbisher, V.E. Kompyuterizirovannaya metodika prognozirovaniya aktivnyih dobavok k polimernym kompozitsiyam / V.E. Derbisher, I.V. Germashev, E.A. Kolesnikova // Plasticheskie massy. – 1999. – N 2. – S.32-35.

*E. V. Derbisher<sup>1</sup>, I. V. Germashev<sup>2</sup>, V. E. Derbisher<sup>1</sup>*

#### THE CHOICE OF INGREDIENTS OF POLYMERIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF COMPARISON OF THEIR PROPERTIES

<sup>1</sup>Volgograd state technical university  
<sup>2</sup>Volgograd state university

**Abstract.** The summary In article theoretical offers of the analysis of substances at uncertain data on their properties on the basis of use of dependence are considered "structure - property". The general route of the choice of ingredients of polymeric compositions in the conditions of uncertainty is given. Examples are given.

**Keywords:** polymeric composition, ingredient, factor of uncertainty, property, function of accessory.

УДК 541.64+678

*E. Б. Чернышова, В. М. Ярцева, А. И. Богданов, О. И. Тужиков*

#### ИЗУЧЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКРОЛЕИНОМ ХИТОЗАНА МЕТОДАМИ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской спектроскопии (РСА) исследованы акролеин-хитозановые материалы (Ак-Хн), полученные путем поверхностной модификации пленок из хитозана растворами акролеина различной концентрации. Данными СЭМ показано, что на поверхности Ак-Хн формируются упорядоченные микрообласти. Методом РСА дана оценка состояния исходных и модифицированных акролеином пленок хитозана.

**Ключевые слова:** хитозан, непредельные альдегиды, акролеин, рентгеноструктурный анализ пленок, сканирующая электронная микроскопия, основания Шиффа.

Пленочные и шовные материалы на основе хитозана [1, 2] представляют интерес благодаря их свойствам биодеградируемости и биосовместимости с тканями человека, а также широкому спектру биологической активности, в частности, противогрибковой, антибактериальной и противовоспалительной [3, 4].

Модификация хитозановых пленок альдегидами приводит к образованию оснований Шиффа, которые, благодаря своим противосудорожным, обезболивающим, антиоксидантным, противораковым свойствам [5, 6], приобрели особое значение в области медицины и фармакологии.

С учетом широкого ассортимента свойств хитозана [7] актуальной задачей является увеличение срока работоспособности изделий на его основе за счет увеличения их физико-механических характеристик и гидрофобности [8, 9]. Ввиду довольно быстрого разложения таких материалов ограничиваются возможности их применения.

Авторами показано [10], что химическая модификация хитозана реакцией аминогрупп с карбонильными группами альдегидов приводит к сохранению пленками физико-механических свойств в условиях влажной среды в течение длительного времени.

Объектами исследований в данной работе были пленки, полученные на основе хитозана, поверхность которых модифицирована акролеином. Целью работы является исследование состояния поверхности акролеин-хитозановых пленок, обработанных водными растворами акролеина различных концентраций, методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской спектроскопии (РСА).

### Экспериментальная часть

**Материалы:** хитозан (степень деацетилирования 82 %, Мм=200000, Биопрогресс); полиэтиленгликоль (600 кДА Sigma-Aldrich); ледяная уксусная кислота (ч.д.а.); едкий натр (ч.д.а.); изопропиловый спирт (х.ч.); вода дистиллированная; акролеин (технический продукт ПАО «Волжский Оргсинтез»).

**Приготовление растворов и непосредственно формование пленочных материалов на основе хитозана** проводилось в соответствии с методикой [8].

**Модификацию пленок хитозана акролеином** проводили по методике, описанной в [10]. На основе анализа результатов, полученных ранее [9, 10], оптимальная концентрация акролеина в мо-

дифицирующем растворе составляет 0,0125 %.

**Морфология и текстура поверхности** полученных пленочных материалов были изучены методом СЭМ на приборе марки «Versa» и «Quanta 3D DualBeam» производства компании FEI при напряжении 5 кВ и проводящем токе 74 пА. Сканирование проводили при различном увеличении в режиме естественной среды.

РСА проведен на рентгеновском дифрактометре фирмы Bruker марки D8 Advance с использованием Кβ излучения. Для разделения экспериментальных спектров на компоненты применялась программа, предоставленная фирмой Bruker – DIFFRAC.EVA. Рентгенограммы отсняты в двух геометриях: на отражение и просвет.

Акролеин по результатам хромасс-спектрального анализа содержал 96,3 % основного вещества, 3,5 % влаги, 0,2 % стабилизатора – гидрохинона.

### Обсуждение результатов

Результатами исследований ученых ряда лабораторий показано [11], что основным фактором, определяющим свойства различных полисахаридов, является их надмолекулярная структура, элементами которой являются микрофибриллы, образующие крупные ассоциаты – до 10–20 нм, и состоящие из нескольких сотен макромолекул. Крабовый хитозан, структура которого состоит из аморфных и высокоупорядоченных микрообластей [11], может быть характеризован его надмолекулярной структурой, степенью кристалличности, размерами кристаллитов, их дефектностью, структурными характеристиками аморфных областей

Как видно из рис. 1, а, поверхность исходных пленок хитозана в солевой форме, взятых для проведения эксперимента, визуально гладкая без видимых дефектов, в то время как на пленках в основной форме (рис. 1, б) заметно образование упорядоченных микрообластей. В процессе модификации образцов в 0,0125 % растворе акролеина в воде наблюдается заметное изменение морфологии поверхности (рис. 1, в).

Результатом модификации акролеином является увеличение количества упорядоченных микрообластей, а также их размеров (рис. 1, в). В работах [8–10] было показано, что при обработке пленок хитозана акролеином и другими альдегидами, в результате взаимодействия аминогрупп хитозана с карбонильными группами альдегидов, образуются основания Шиффа. Можно предположить, что данный факт и приводит к изменению морфологии пленок хитозана

при модификации растворами акролеина. Таким образом, СЭМ позволяет фиксировать изменения

состояния поверхности материалов на основе хитозана при их обработке альдегидами.

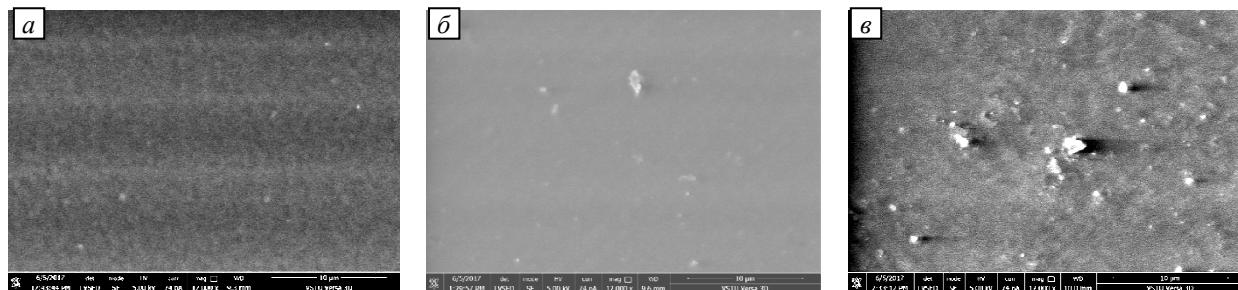


Рис. 1. Фотографии СЭМ внешней поверхности пленок на основе хитозана в солевой (а), основной (б) и модифицированной в Ак (с) форме (x12000)

На рис. 2 приведены дифрактограммы образцов исходного хитозана и модифицированного акролеином, полученные в геометриях на отражение (с индексом ') и просвет (с индексом ""). Видно, что зарегистрированная в геометрии на

отражение дифракционная картина по соотношению интенсивностей отражений от кристаллической фазы резко отличается от зарегистрированной в геометрии на просвет. Это свидетельствует об анизотропии структуры изучаемых образцов.

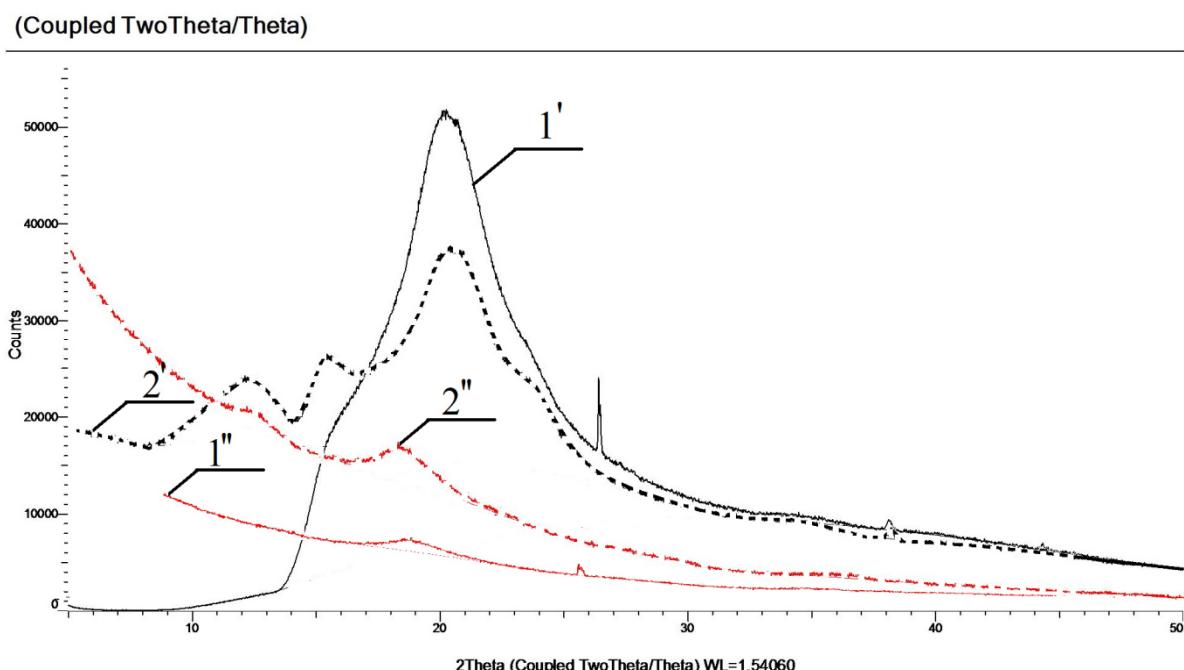


Рис. 2. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния образцами исходной хитозановой пленки (1) и пленки, модифицированной акролеином (2), в геометриях: 1',2' – на отражение, 1'',2'' – на просвет

Следует отметить, что образец модифицированной хитозановой пленки имеет более высокую степень кристалличности, по сравнению с исходной.

Установлено, что модификация хитозановых пленок акролеином приводит к изменению морфологии поверхности образцов, а именно к образованию упорядоченных микрообластей. Также в процессе химического взаимодействия хитозана с модификатором образуются струк-

туры характеризующиеся анизотропией свойств. Обнаружено, что степень кристалличности у образца хитозана, модифицированного акролеином, больше, чем у восстановленной хитозановой пленки.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments / R.A.A. Muzzarelli [et al.] // Carbohydrate Polymers. - 2007. - V. 70, № 3. - P. 274-284.

2. Электроформование композиционных нановолокон на основе хитозана, полиэтиленоксида и нанофибрill хитина / И. П. Добровольская [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2016. – Т. 58, № 2. – С. 179-187.

3. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan / T. Wu [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 2005. - V. 53, № 10. - P. 3888-3894.

4. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of gram-negative bacteria / I. M. Helander [et al.] // International Journal of Food Microbiology. - 2001. - V. 71, № 2-3. - P. 235-244.

5. 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.

6. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde / B. Li [et al.] // Marine Drugs. - 2013. - V. 11, № 5. - P. 1534-1552.

7. Cho, Y. I. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products / Y. I. Cho, H. K. No, S. P. Meyers // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 1998. – P. 3839-3843.

8. Гидрофильно-гидрофобные биопленки на основе хитозана / Е. Б. Чернышова [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; т. 199). – С. 94-98.

9. Чернышова, Е. Б. Гидрофобизация акролеином материалов на основе хитозана / Е. Б. Чернышова, О. И. Тужиков, В. М. Ярцева // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков : тез. докл. / ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского», РFFI. – Нижний Новгород, 2017. – С. 214–215.

10. Чернышова, Е. Б. Исследование гидрофобизации акролеином пленок на основе хитозана / Е. Б. Чернышова, А. С. Березин, О. И. Тужиков // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, вып. 7. – С. 959-964.

11. Фазилова, С. А. Структурные исследования полисахаридов и нанокомпозиций на их основе / С. А. Фазилова, С. М. Югай, С. Ш. Рашидова // Химия растительного сырья. – 2010. – № 1. – С. 13-19.

## REFERENCES

1. Chitin nanofibrils/chitosan glycolate composites as wound medicaments / R.A.A. Muzzarelli [et al.] // Carbohydrate Polymers. - 2007. - V. 70, № 3. - P. 274-284.
2. Elektroformovanie kompozicionnyh nanovolokon na osnove hitozana poliehtilenoksiда i nanofibrill hitina / I. P. Dobrovolskaya [i dr.] // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. – 2016. – T. 58, № 2. – S. 179-187.
3. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan / T. Wu [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 2005. - V. 53, № 10. - P. 3888-3894.
4. Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of gram-negative bacteria / I. M. Helander [et al.] // International Journal of Food Microbiology. - 2001. - V. 71, № 2-3. - P. 235-244.
5. 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.
6. Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activity of Cross-Linked Chitosan-Glutaraldehyde / B. Li [et al.] // Marine Drugs. - 2013. - V. 11, № 5. - P. 1534-1552.
7. Cho, Y. I. Physicochemical Characteristics and Functional Properties of Various Commercial Chitin and Chitosan Products / Y. I. Cho, H. K. No, S. P. Meyers // Journal of Agricultural and Food Chemistry. - 1998. – P. 3839-3843.
8. Gidrofilno-gidrofobnye bioplyonki na osnove hitozana / E. B. Chernyshova [i dr.] // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd. – 2017. – T. 199, № 4. – S. 94-98.
9. Chernyshova, E. B. Gidrofobizaciya akroleinom materialov na osnove hitozana / E. B. Chernyshova, O. I. Tuzhikov, V. M. Yarceva // XX Vserossijskaya konferenciya molodyh uchyonyh-himikov : tez. Dokl. FGAOU VO Nacionalnyj isledovatelskij Nizhegorodskij gos un-t im. N. I. Lobachevskogo, RFFI. - Nizhniy Novgorod. – 2017. – S. 214-215
10. Chernyshova, E. B. Issledovanie gidrofobizacii akroleinom plenok na osnove hitozana / E. B. Chernyshova, A. S. Berezin, O. I. Tuzhikov // Zhurnal prikladnoj himii. – 2017. – T. 90, vyp. 7. – S. 959-964.
11. Fazilova, S. A. Strukturnye issledovaniya polisaharidov i nanokompozicij na ih osnove / S.A. Fazilova, S.M. Jugaj, S.Sh. Rashidova // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2010. - № 1. – S. 13-19.

*E. B. Chernyshova, V. M. Yartseva, A. I. Bogdanov, O. I. Tuzhikov*

## STUDY FILM MATERIALS BASED ON MODIFIED CHITOSAN BY ACROLEIN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY SPECTROSCOPY

**Volgograd State Technical University, Volgograd**

**Abstract.** Acrolein-chitosan materials (Ak-Chn), obtained by surface modification of films from chitosan by solutions of acrolein of various concentrations, were studied by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy. According to the SEM, it is established that ordered micro regions are formed on the Ak-Chn surface.. The X-ray diffraction method was used to estimate the state of chitosan in the materials studied, depending on the concentration of aldehyde solutions.

**Keywords:** chitosan, unsaturated aldehydes, acrolein, X-ray diffraction analysis of films, scanning electron microscopy, Schiff bases.

*Е. Б. Чернышова, В. М. Ярцева, О. И. Тужиков*

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ  
АЛЬДЕГИДАМИ И ДИАЛЬДЕГИДАМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИСАХАРИДОВ**

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: cher-ekaterina18@yandex.ru

Приведены результаты термического анализа пленок крабового хитозана и его производных, полученные методом термогравиметрического и динамического механического анализа. Рассчитаны энергии активации процесса термического разложения хитозановых пленок.

**Ключевые слова:** хитозан, изовалериановый альдегид, акролеин, салициловый альдегид, диальдегид крахмала, диальдегид целлюлозы.

Исследования хитозана (Хн) и его производных приобретают все большую актуальность в связи с использованием материалов на их основе (пленок, волокон, губок и гелей) в различных областях медицины и фармацевтики [1].

В последние годы возрастает интерес специалистов-медиков к применению хитозана в качестве носителя лекарственных препаратов и имплантантов [2, 3], которые под действием ферментов полностью разрушаются без ущерба для окружающей среды и человека, легко усваиваются, обладают противовоспалительными свойствами, биосовместимостью, а также принимают участие в процессах регенерации клеток и тканей [4].

В данной работе приведены результаты исследований термического анализа пленок из крабового хитозана и его модифицированных альдегидами образцов, изучено влияние природы альдегидов на их термическое разложение.

**Экспериментальная часть**

**Материалы:** хитозан (степень деацетилирования 82 %, Мм = 200000, Биопрогресс); полиэтиленгликоль (600 кДА Sigma-Aldrich); ледяная уксусная кислота (ч. д. а.); едкий натр (ч. д. а.); метиловый спирт (х. ч.); вода дистиллированная; акролеин (технический продукт ПАО «Волжский Оргсинтез»); изовалериановый альдегид (99 %); салициловый альдегид (98 %); микрокристаллическая целлюлоза (Avicel PH-101, Sigma-Aldrich); крахмал картофельный водорастворимый (Мм=300000, AppliChem); метапериодат натрия (х. ч.); этиленгликоль (техн.)

**Приготовление растворов и формование пленок на основе хитозана** проводилось в соответствии с методикой [5].

**Модификацию пленок хитозана альдегидами** проводили по методикам, описанным в [6].

**Термогравиметрические исследования** проводились на дериватографе Q-1500D системы Paulik-Paulik-Erdey с термопарой при нагрева-

нии образцов в керамических тиглях от комнатной температуры до 1000 °С на воздухе при скорости нагревания 5 °С за минуту. Эталоном служил прокаленный оксид алюминия. Вес образцов составлял 95–120 мг. Фиксировали кривые изменения температуры (Т), изменения веса (TG), дифференцированную кривую изменения тепловых эффектов (DTA), дифференцированную кривую изменения веса (DTG).

Акролеин по результатам хромасс-спектрального анализа содержал 96,3 % основного вещества, 3,5 % влаги, 0,2 % гидрохинона.

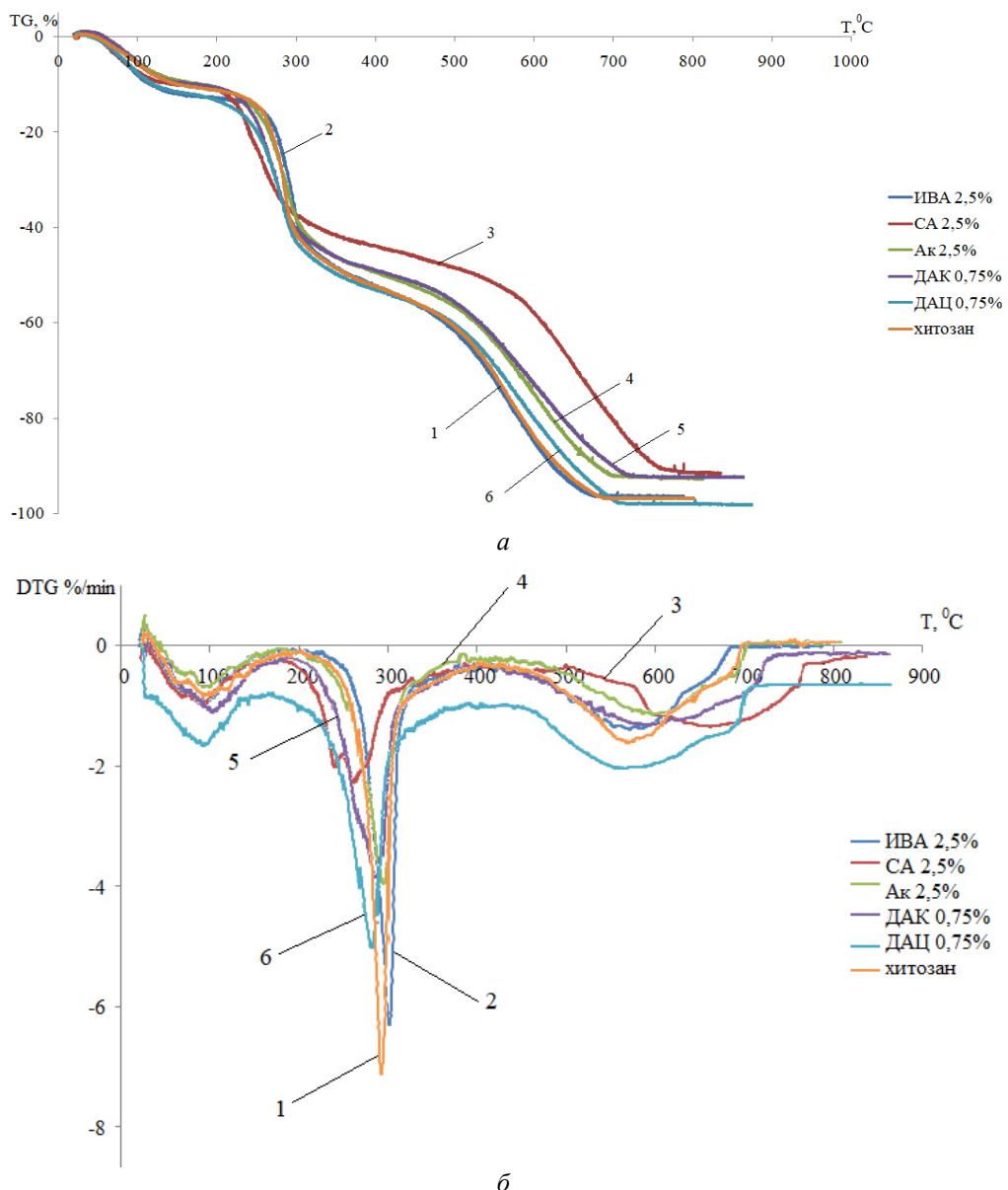
**Обсуждение результатов**

При термическом разложении полисахаридов протекает ряд превращений, сопровождающихся разрушением водородных, гликозидных и ацетамидных связей [7].

Результаты термогравиметрического анализа (TG- и DTG-кривые) приведены на рисунке соответственно.

Из данных, приведенных на рисунке, видно, что потеря массы образцов в интервале температур до 600 °С происходит в несколько стадий. Изменение массы образцов в диапазоне температур до 200–240 °С вероятнее всего связано с десорбцией влаги. Этот факт можно объяснить затруднениями при разрыве водородных связей между молекулами воды и полярными функциональными группами хитозана.

При температуре 240–300 °С скорость разложения образцов максимальна (рисунок, б). Скорость потери массы образцов (максимальная скорость деструкции) при этой температуре, определенной по изменению интенсивности пика, составляет для образцов 1 и 2 – 7 % в минуту, для образца 3 – 2 %, для образцов 4, 5 – 4 % в минуту, для образца 6 – 5 %. Таким образом, скорость потери массы модифицированных образцов (скорость деструкции) меньше, чем скорость деструкции чистого хитозана.



Результаты термогравиметрического анализа:  
 $\alpha$  – кривые потери массы при нагревании и  $\beta$  – дифференциальные термогравиметрические кривые разложения: 1 – исходных хитозановых пленок, 2 – модифицированных ИВА, 3 – модифицированных СА, 4 – модифицированных Ак, 5 – модифицированных ДАК, 6 – модифицированных ДАЦ

В интервале температур от 310 до 600 °C все исследованные образы теряют до 60 % исходной массы.

Завершающая стадия разложения проходит при температуре до 600 °C с образованием коксового остатка. Потеря массы составляет (рисунок,  $\alpha$ ) для 1 образца – 64 %, 2, 4, 5 – 55 %, 3 – 52 %, 6 – 62 % от исходной массы пленки. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными, приведенными в работе [8], где указывается, что в аналогичных условиях потеря массы образцов хитозана составляет 54 %.

Максимальная скорость потери массы исследованных образцов, кроме пленок хитозана, модифицированных СА, наблюдается в интервале температур 290–300 °C. Образцы, обработанные 2,5 % раствором СА, максимальную скорость потери массы имеют в области 250–260 °C (рисунок,  $\beta$ ).

Обработка результатов термического анализа позволяет рассчитать энергию активации процесса термического разложения. Для этого могут быть использованы различные методы, описанные в [9]. К основным методам расчета кинетических параметров термического разло-

жения полимеров относят следующие: Фримена–Кэрролла, Райха–Фуосса, Вахуски–Воборила, Коутса–Редферна [10].

В таблице представлены рассчитанные по методу Райха–Фуосса значения энергий активации для трех этапов термического разложения хитозана и его производных: 120–240, 240–310 и 310–600 °C, соответствующие стадиям потери образцом адсорбционной воды (АВ), термоокислительной деструкции (ТД),

стадии образования коксового остатка (СО).

Полученные результаты определения энергии активации хитозана хорошо согласуются с литературными данными [7], где при разложении образцов хитозана на стадии потери адсорбционной воды энергия активации процесса Е соответствует 10–11 кДж/моль, на стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции – 56–65 кДж/моль, на стадии образования скоксованного остатка – 7,7–8,4 кДж/моль.

#### Кинетические параметры разложения хитозана и его производных

Номер образца	Наименование образца	Е, кДж/моль		
		Стадии термического разложения		
		АВ	ТД	СО
1	хитозан	8,31	72,70	4,25
2	Хн, модиф. ИВА 2,5 %	8,49	74,30	7,19
3	Хн, модиф. СА 2,5 %	6,32	63,15	5,86
4	Хн, модиф. Ак 2,5 %	8,35	82,07	7,27
5	Хн, модиф. ДАК 2,5 %	10,13	67,38	6,48
6	Хн, модиф. ДАЦ 2,5 %	10,11	68,35	6,58

Полученные результаты определения энергии активации хитозана хорошо согласуются с литературными данными [7], где при разложении образцов хитозана на стадии потери адсорбционной воды энергия активации процесса Е соответствует 10–11 кДж/моль, на стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции – 56–65 кДж/моль, на стадии образования скоксованного остатка – 7,7–8,4 кДж/моль.

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа исходных и модифицированных хитозановых пленок свидетельствуют о том, что термическая деструкция материалов начинается при температуре 250 °C и в целом деструкция происходит в интервале температур 250–500 °C. Энергия активации процесса разложения образцов хитозана и его производных на стадии максимальной скорости термоокислительной деструкции, рассчитанная методом Райха–Фуосса, составляет 63–83 кДж/моль.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Добровольская, И. П. Полимерные матрицы для тканевой инженерии / И. П. Добровольская. – СПб. : Издательско-полиграфическая ассоциация университетов России, 2016. – 224 с.

2. Функции культивируемых эмбриональных клеток на коллаген-хитозановой матрице / А. В. Еремеева, А. В. Светлакова, И. Н. Большаков // Клеточная трансплантология и тканевая инженерия. – 2009. – Т. 4, № 2. – С. 18–23.

3. Chitosan : A versatile biopolymer for orthopaedic tis-

sue-engineering / A. Di Martinoa, M. Sittinger, M. V. Risbud // Biomaterials. – 2005. – V. 26, № 30. – P. 5983 – 5990.

4. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan / T. Wu [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – V. 53, № 10. – P. 3888–3894.

5. Гидрофильно-гидрофобные биопленки на основе хитозана / Е. Б. Чернышова [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; т. 199). – С. 94–98.

6. Исследование модификации хитозана низкомолекулярными и полимерными альдегидами / Е. Б. Чернышова [и др.] // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 7 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; т. 164). – С. 125–129.

7. Термическое разложение природных полисахаридов: хитина и хитозана / Ю. А. Кучина [и др.] // Вестник МГТУ. – 2015. – Т. 18, № 1. – С. 94–99.

8. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов / С. З. Роговина [и др.] // Химия растительного сырья. – 2010. – № 4. – С. 45–50.

9. Прокопчук, И. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии / И. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

10. Анализ методик расчета кинетических параметров термодеструкции для термозластопластов на основе полиолефинов / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Я. В. Зарудний // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 8 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – С. 106–109.

#### REFERENCES

1. Dobrovol'skaja I. P. Polimernye matricy dlja tkanevoj inzhenerii. - SPb. : Izdatel'sko-poligraficheskaja associacija universitetov Rossii, 2016. – 224 s.

2. Funkcii kul'tiviruemyh jembrional'nyh kletok na kollagen-hitozanovoj matrice / A. V. Eremeeva, A. V. Svetlakova, I. N. Bol'shakov // Kletochnaja transplantologija i tkanevaja inzhenerija. – 2009. – T. 4, № 2. – S. 18-23.
3. Chitosan : A versatile biopolymer for orthopaedic tissue-engineering / A. Di Martino, M. Sittinger, M. V. Risbud // Biomaterials. – 2005. – V. 26, № 30. – R. 5983 – 5990.
4. Physicochemical Properties and Bioactivity of Fungal Chitin and Chitosan / T. Wu [et al.] // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2005. – V. 53, № 10. – P. 3888-3894.
5. Gidrofil'no-gidrofobnye biopljontki na osnove hitozana / E.B. Chernyshova [i dr.]// Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2017. – T. 199, №4. - C. 94-98.
6. Issledovanie modifikacii hitozana nizkomolekularnymi i polimernymi al'degidami / E.B. Chernyshova [i dr.] // Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2015. – T. 164, № 7. - C. 125-129.
7. Termicheskoe razlozhenie prirodnih polisaharidov: hitina i hitozana / Ju. A. Kuchina [i dr.] // Vestnik MGTU. – 2015. – T. 18, № 1. – S. 94-99.
8. Issledovanie termostabil'nosti smesej na osnove sinteticheskikh polimerov i prirodnih polisaharidov / S. Z. Rogovina [i dr.] // Himija rastitel'nogo syrja. - 2010. - № 4. - S. 45-50.
9. Prokopchuk, I. R. Opredelenie jenergii aktivacii destrukcii polimerov po dannym dinamicheskoj termogravimetrii / I. R. Prokopchuk // Plastichekie massy. –1983.– № 10. – S. 24–25.
10. Analiz metodik rascheta kineticheskikh parametrov termodestrukcii dlja termojelastoplastov na osnove poliolefinov / A. N. Gajdadin, I. P. Petruk, Ja. V. Zarudnij // Izvestija VolgGTU. - 2011. -№8. -S.106-109.

*E. B. Chernyshova, V. M. Yartseva, O. I. Tuzhikov*

**THERMAL DECOMPOSITION OF FILM MATERIALS BASED ON CHITOSAN,  
MODIFIED BY LOW-MOLECULAR ALDEHYDES AND DIALEDIGIDES  
BASED ON POLYSACCHARIDES**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The results of thermal analysis of crab chitosan and its derivatives are presented. The thermal analysis was carried out by thermogravimetric and dynamic mechanical analysis. Glass transition temperatures and destruction of the samples under study were determined.

**Keywords:** chitosan, isovaleric aldehyde, acrolein, salicylic aldehyde, starch dialdehyde, cellulose dialdehyde.

УДК 678.7

*С. С. Лопатина, М. А. Ванев, Н. В. Сычев,  
Д. В. Демидов, Д. А. Нилидин, Е. В. Брюзгин*

**РАЗРАБОТКА ВОДОНЕФТЕНАБУХАЮЩИХ РЕЗИН,  
ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ЗАКОЛОННЫХ ПАКЕРОВ\***

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: vaniev@vstu.ru

Впервые изучено влияние ряда водонабухающих реагентов в рецептурах резин на динамику изменения массы и объема образцов в водопроводной воде, 10 %-ном водном растворе хлорида натрия и нефти. Установлено, что наибольшее набухание в водопроводной воде характерно для образцов эластомеров на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука, модифицированных сополимером акриламида. Максимальные значения изменения массы и объема по истечении 7 суток находятся в пределах 18–22 %. В аналогичных условиях тестирования резин в нефти наибольшую набухаемость, которая достигает 130–160 %, демонстрируют образцы на основе неполярного каучука СКЭПТ. При этом роль вводимых в рецептуру водонабухающих реагентов с точки зрения скорости и степени набухания резин в углеводородной среде нивелируется.

**Ключевые слова:** водонефтенабухающие эластомеры, резиновые уплотнители пакерного оборудования, водонабухающие реагенты, степень набухания, полярные и неполярные каучуки.

Набухающие эластомеры как элементы пакерного оборудования используют для изоляции нефтеводоносных пластов и предотвращения межпластовых перетоков [1, 2]. Несмотря на уже имеющиеся разработки, например [3–5], вопросы надежной изоляции пакеров с использованием широкого спектра доступных материалов остаются открытыми.

Производство эффективных материалов такого типа в России ограниченно, что обуславливает необходимость интенсификации работ в данном направлении с расширением объектов исследований. В частности, авторами ранее была проведена оценка степени набухания по изменению массы резин, модифицированных различными водонабухающими реагентами (ВНР),

© Лопатина С. С., Ванев М. А., Сычев Н. В., Демидов Д. В., Нилидин Д. А., Брюзгин Е. В., 2017.

\* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

при экспозиции образцов в воде и в 10 %-ном водном растворе NaCl при комнатной температуре [6]. Вместе с тем в настоящее время восстремованы резины, способные одновременно набухать в нефти, воде и в водных буровых растворах.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния водонабухающих реагентов на динамику изменения массы и объема резин, предназначенных для заколонных пакеров, при контакте с нефтью, водой и водным раствором хлорида натрия.

#### Экспериментальная часть

Объектами исследований являлись резины на основе неполярного этилен-пропиленового каучука марки СКЭПТ-50, при получении которого в качестве третьего мономера был использован дициклопентадиен. Из ассортимента полярных выбран бутадиен-нитрильный каучук БНКС-28. Активным наполнителем служила высокодисперсная белая сажа марки БС-120, взятая в количестве 40 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Вулканизующая группа включала 2 масс. ч. серы, комбинацию ускорителей альтакса (1 масс. ч.) и каптакса (1 масс. ч.). Для активации процесса вулканизации в состав резины вводили 5 масс. ч. оксида цинка и 1 масс. ч. стеариновой кислоты.

В качестве водонабухающего реагента, как и в работе [6], использовался сополимер акриламида с  $N,N'$ -диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой (далее ВНР-1), однако дозировка его была увеличена до 70 масс. ч. Кроме того, в настоящей работе в качестве гид-

роильных компонентов использовали хитозан и декстрин, выбор которых базировался с учетом известной информации о водопоглощающей способности, в частности, хитозана [7–9]. По аналогии с количественным содержанием ВНР, использованным в работе [6], хитозан и декстрин вводились в резины в количестве 50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука.

При изготовлении резиновых смесей использовался микросмеситель типа Брабендер. Процесс осуществляли в две стадии. На первой при повышенной температуре производилась наполненная смесь с добавкой навески ВНР. На второй стадии после суточной вылежки вводилась вулканизующая группа и осуществлялась окончательная гомогенизация компонентов.

Особенности вулканизации резиновых смесей изучали с помощью реометра MDR 3000 Professional.

Физико-механические свойства стандартных образцов эластомеров, полученных вулканизацией в гидравлическом прессе, определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводили по ГОСТ 263-75. Контроль изменения массы и объема резин в процессе их экспозиции в водопроводной воде, в 10 %-ном водном растворе хлорида натрия, а также нефти, состав которой соответствовал ГОСТ 9965-62, осуществляли согласно ГОСТ 9.030-74.

#### Результаты и их обсуждение

Влияние использованных добавок ВНР-1, декстрина и хитозана на особенности серной вулканизации резин представлены на рис. 1 и 2.

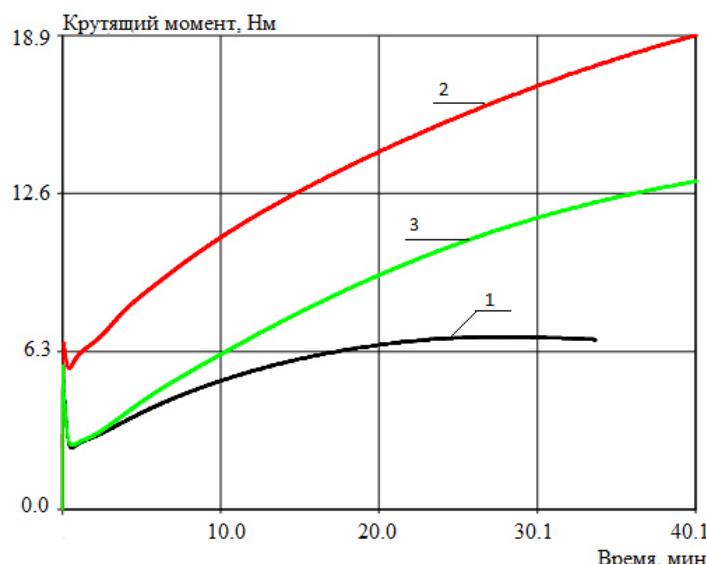


Рис. 1. Влияние добавок ВНР на серную вулканизацию ( $t = 160^{\circ}\text{C}$ ) резин на основе каучука СКЭПТ-50:  
1 – декстрин; 2 – хитозан; 3 – ВНР-1

Серная вулканизация резин на основе СКЭПТ-50, содержащих водонабухающие реагенты различной химической природы, характеризуется малым индукционным временем и относительно невысокой скоростью процесса в главном периоде (рис. 1). В целом это характерно для вулканизации смесей на основе этилен-пропиленовых каучуков [10, 11]. Вместе с тем можно видеть, что в присутствии декстрином смесь вулканизуется очень медленно. Максимальный крутящий мо-

мент по истечении 33 мин составляет величину лишь 7 Нм. За этот же промежуток времени для резин, содержащих ВНР-1 и хитозан, значения крутящего момента составляют около 12 и 17 Нм, соответственно (см. кривые 3 и 2 на рис. 1). По этой причине образцы на основе СКЭПТ, модифицированные декстрином, не представлялось возможным включить в программу исследований, касающихся оценки степени их набухания в воде, водном растворе NaCl и нефти.

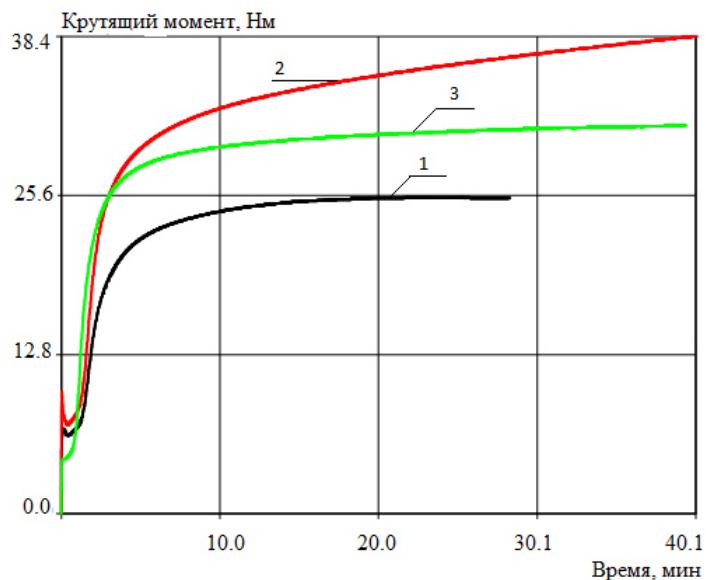


Рис. 2. Влияние добавок ВНР на серную вулканизацию ( $t = 150^{\circ}\text{C}$ ) резин на основе каучука БНКС-28:  
1 – декстрин; 2 – хитозан; 3 – ВНР-1

Как следует из рис. 2, процесс серной вулканизации каучука БНКС-28 в присутствии добавок ВНР с самого начала протекает более активно, о чем свидетельствует угол наклона в главном периоде, а также большие значения максимального крутящего момента. Одновременно следует отметить, что сравнение реометрических кривых рис. 2 непосредственно между собой свидетельствует о том, что использованные ВНР по-разному влияют на показатель  $T_{90}$  (время, необходимое для достижения 90 % степени вулканизации). Значения  $T_{90}$  для резины, модифицированной декстрином регистрируются по истечении 7,4 минуты, в то время как для образцов, содержащих хитозан и ВНР-1 (сополимер акриламида с  $\text{N},\text{N}'$ -диметиламинопропилметакриламидом и итаконовой кислотой) время достижения 90 % степени вулканизации составляет 20,2 и 6,2 минуты, соответственно.

Результаты оценки стойкости резин в ненапряженном состоянии к воздействию жидких сред, проведенные в соответствии со стандартом [12], представлены на рис. 3–5.

Следует отметить, что на указанных рисунках приводятся сведения по изменению массы и объема образцов эластомеров с максимальным временем экспозиции 168 ч, что обусловлено требованиями нормативно-технической документации к водонефтенабухающим пакерам.

Из данных рис. 3 и 4 следует, что по истечении 168 часов экспозиции наибольшим набуханием, как в воде, так и в 10 %-ном водном растворе NaCl, обладают вулканизаты полярного бутадиен-нитрильного каучука, модифицированного 70 % добавкой ВНР-1 (кривые 5). Одновременно отметим, что этот водонабухающий реагент, взятый в таком же количестве, менее эффективен в эластомерном материале на основе неполярного этилен-пропиленового каучука. Максимальные значения изменения массы и объема для резин на основе БНКС-28 составляют 18–22 %, а на основе СКЭПТ-50 8–12 %. В целом, на основании полученных данных можно заключить, что в условиях проведенного эксперимента худшая водонабухающая способность характерна для резин на основе СКЭПТ, содержащих хитозан (кривые 1 на рис. 3 и 4).

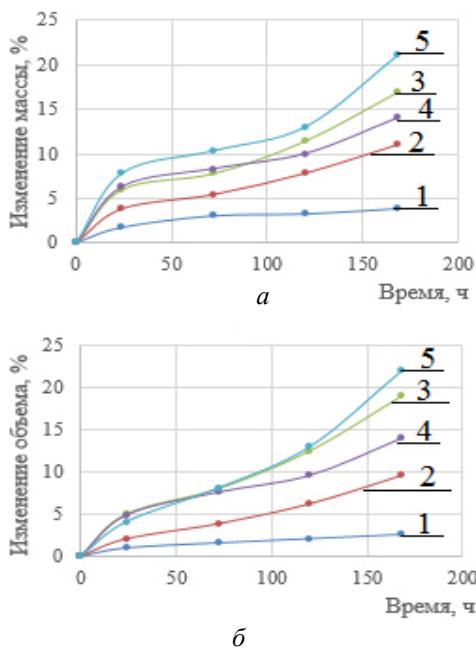


Рис. 3. Влияние типа и количества добавки водонабухающего реагента на изменение массы (а) и объема (б) резин в зависимости от времени экспозиции в водопроводной воде при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ :  
1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + ВНР-1; 3 – резина на основе БНКС-28 + декстрин; 4 – резина на основе БНКС-28+ хитозан; 5 – резина на основе БНКС + ВНР-1

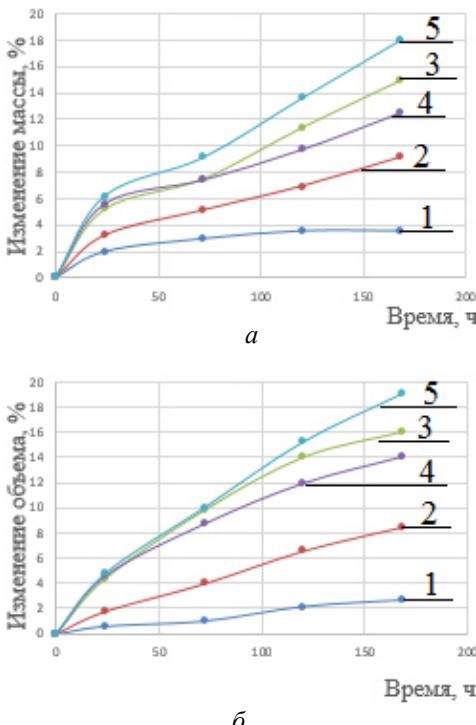


Рис. 4. Влияние типа и количества добавки водонабухающего реагента на изменение массы (а) и объема (б) резин в зависимости от времени экспозиции в 10 %-ном водном растворе  $\text{NaCl}$  при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ :  
1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + ВНР-1; 3 – резина на основе БНКС-28 + декстрин; 4 – резина на основе БНКС-28+ хитозан; 5 – резина на основе БНКС + ВНР-1

Тесты на изменение массы и объема образцов как фактор контакта с нефтью показали ожидаемую картину, заключающуюся в том, что резины на основе полярного каучука БНКС независимо от вариантов модификации (декстрин, хитозан и ВНР-1) обладают наименьшими значениями (см. кривые 3, 4 и 5 на рис. 5, а и б). Напротив, показатели изменения объема и массы образцов на основе СКЭПТ за те же 168 часов экспозиции находятся в пределах 160–200 % и 120–160 %, соответственно (графические зависимости 1 и 2 на рис. 5, а и б). Очевидно, что данное обстоятельство определяется неполярностью тройного сополимера этилена, пропилены и циклопентадиена.

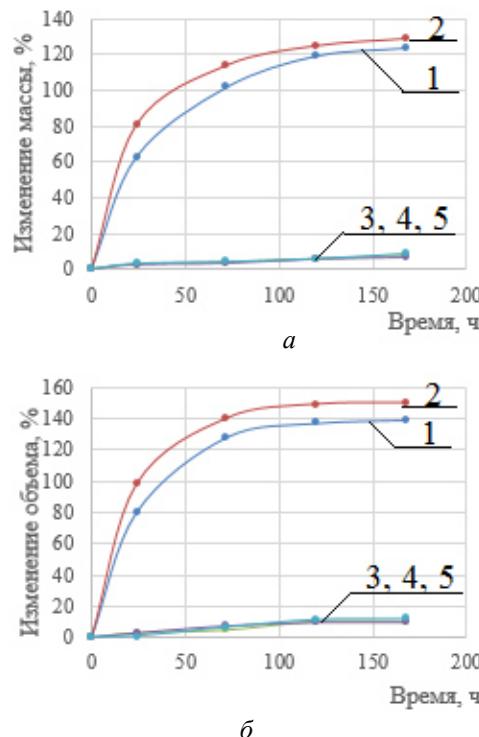


Рис. 5. Влияние типа и количества добавки водонабухающего реагента на изменение массы (а) и объема (б) резин в зависимости от времени экспозиции в нефти при  $t = 25^{\circ}\text{C}$ :  
1 – резина на основе СКЭПТ + хитозан; 2 – резина на основе СКЭПТ + ВНР-1; 3 – резина на основе БНКС-28 + декстрин; 4 – резина на основе БНКС-28+ хитозан; 5 – резина на основе БНКС + ВНР-1

Таким образом, в развитие направления исследований нами впервые была проведена оценка эффективности использования декстрина и хитозана, а также ВНР-1, в качестве водонабухающих реагентов в рецептурах резин на основе полярного (БНКС-28) и неполярного (СКЭПТ-50) каучуков. Установлено, что за период времени 7 суток при комнатной температуре наибольшим набуханием (18–22 %) в водопроводной воде и в водном растворе хлорида

натрия обладают образцы резин на основе БНКС с добавкой сополимера акриламида с N,N'-диметиламинопропилметакрилами-дом и итаконовой кислотой. Для разработки нефтенабухающих пакерных резин предпочтительно применение неполярного каучука СКЭПТ-50. При этом роль добавок ВНР с точки зрения скорости и степени набухания резин в углеводородной среде нивелируется.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Swellable Packers [Электронный ресурс] / TAM International, Inc. 2016. - Режим доступа: <http://www.tamintl.com/products/swellable-packers/overview-7.html>.
2. Сандалов, С. И. Разработка термоагрессивостойких резин на основе комбинаций бутадиен-нитрильных каучуков для уплотнительных элементов : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Сандалов Сергей Иванович; Чувашский гос. ун-т им. И. Н. Ульянова – Чебоксары, 2014. – 101 л.
3. Qamar S. Z., Pervez T., M. Akhtar & M. S. M. Al-Kharusi. Design and Manufacture of Swell Packers: Influence of Material Behavior. Materials and Manufacturing Processes, 2012. pp. 721-726
4. Kim; Byong Jun., e.a. Enhanced Oilfield Swellable Elastomers and Methods for Making and Using Same. Patent US, no. 20130096038, 2013
5. Qiang Wang, Beijing, Aifen Cao, Beijing; Huian Yi, Beijing. Starch-(meth)acrylate graft copolymer, oil-swellable material and oil- and water-swellable material comprising the same, and sealing articles and packers prepared from said swellable material. Patent US, no. 2009/0131563 Al, 2009
6. Разработка водонабухающих эластомеров для пакерного оборудования / М. А. Ваниев, Н. В. Сычев, С. С. Лопатина, Н. В. Солдатова, В. Ю. Шиянов, Е. В. Брюзгин // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 74–80.
7. Сравнительный анализ структуры и свойств полислойных композитов хитозана и анионных полисахаридов / Д. Д. Черняков [и др.] // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2016. – № 3. – С. 99–102.
8. Кулиш, Е. И. Пленки биомедицинского назначения на основе хитозана / Е. И. Кулиш, В. В. Чернова, С. В. Колесов // Вестник Башкирского университета. – 2007. – Т. 12. – №. 3. – С. 23–25.
9. Сорбция паров воды интерполиэлектролитными комплексами хитозана и карбоксиметилцеллюлозы, полученные из растворов / А. И. Суровова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 12. – С. 2111–2117.
10. Серная вулканизация маслонаполненных этилен-пропилен-диеновых эластомеров при повышенных температурах / Л. А. Жорина [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 2003. – Т. 45, № 7. – С. 1064–1071.
11. Влияние состава вулканизующей группы на свойства резин на основе этиленпропиленового каучука для оболочек кабельных изделий / А. М. Буканов [и др.] // Наука и техника. – 2016. – № 3. – С. 18–20.
12. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – Взамен ГОСТ 421-59 и ГОСТ 424-63 ; введ. 30.06.1975. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).

#### REFERENCES

1. Swellable Packers [Elektronnyj resurs] / TAM International, Inc. 2016. - Rezhim dostupa: <http://www.tamintl.com/products/swellable-packers/overview-7.html>.

2. Sandalov, S. I. Razrabotka termoagresivostojkikh rezin na osnove kombinacij butadien-nitril'nyh kauchukov dlya uplotnitel'nyh ehlementov : dis. ... kand. tekhn. nauk : 05.17.06 / Sergej Ivanovich Sandalov ; CHuvashskij gos.un-t im. I.N. Ul'yanova – CHeboksary, 2014. – 101 l.

3. Qamar S. Z., Pervez T., M. Akhtar & M. S. M. Al-Kharusi. Design and Manufacture of Swell Packers: Influence of Material Behavior. Materials and Manufacturing Processes, 2012. pp. 721-726

4. Kim; Byong Jun., e.a. Enhanced Oilfield Swellable Elastomers and Methods for Making and Using Same. Patent US, no. 20130096038, 2013

5. Qiang Wang, Beijing, Aifen Cao, Beijing; Huian Yi, Beijing. Starch-(meth)acrylate graft copolymer, oil-swellable material and oil- and water-swellable material comprising the same, and sealing articles and packers prepared from said swellable material. Patent US, no. 2009/0131563 Al, 2009

6. Razrabotka vodonabuhayushchih ehlastomerov dlya pakernogo oborudovaniya / M.A. Vaniev, N.V. Sychev, S.S. Lopatina, N.V. Soldatova, V.YU. SHiyanov, E.V. Bryuzgin // Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya ehlemento-organicheskikh monomerov i polimernyh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - C. 74 – 80.

7. Srovnitel'nyj analiz struktury i svojstv polislojnyh kompozitov hitozana i anionnyh polisaharidov / D. D. Chernyakov [i dr.] // Izvestiya Ufimskogo nauchnogo centra RAN. – 2016. – № 3. – S. 99-102.

8. Kulish, E. I. Plenki biomedicinskogo naznacheniya na osnove hitozana / E. I. Kulish, V. V. Chernova, S. V. Kolesov // Vestnik Bashkirskogo universiteta. – 2007. – T. 12. – №. 3. – S. 23-25.

9. Sorption of water vapor by chitosan-carboxymethylcellulose interpolyelectrolyte complexes prepared from solutions / A. I. Suvorova [i dr.] // Polymer Science - Series A, 45 (7), pp. 1064-1071.

10. Sulfur vulcanization of oil-extended ethylene-propylene-diene elastomers at elevated temperatures / L. A. Zhorina [i dr.] // Polymer Science - Series A, 47 (12), pp. 1265-1270.

11. Vliyanie sostava vulkanizuyushchej gruppy na svojstva rezin na osnove ehtilenpropilenovogo kauchuka dlya obolochek kabel'nyh izdelij / A. M. Bukanov [i dr.] // Nauka i tekhnika. – 2016. – № 3. – S. 18-20.

12. ГОСТ 9.030-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред. – Взамен ГОСТ 421-59 и ГОСТ 424-63 ; введ. 30.06.1975. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 12 с. – (Межгосударственный стандарт).

**S. S. Lopatina, M. A. Vaniev, N. V. Sychyov, D. V. Demidov, D. A. Nilidin, E. V. Bryuzgin**

**DEVELOPMENT OF WATER-OIL-SWELLABLE  
RUBBERS AIMED FOR CASING PACKER**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The influence of a number of water-swellable reagents on the dynamics of rubbers mass and volume changes in piped water, 10% aqueous solution of sodium chloride and oil was researched for the first time. It was determined, that the greatest swelling in piped water is usual for elastomers' samples based on polar butadiene-nitrile rubber modified by acrylamide copolymer. In 7 days the maximum values of the mass and volume changes are in the range of 18-22%. In the same conditions of resins' testing in oil the greatest swelling – up to 130-160% - is demonstrated by samples based on EPDM nonpolar rubber. In this case, the role of water-swelling reagents added into the formulation is leveled out from the point of view of rubbers speed and rate of swelling in the hydrocarbon medium.

**Keywords:** water-oil-swellable rubbers, form rubber of packer equipment, water-swelling reagents, swelling rate, polar and nonpolar rubber.

УДК 620.194.22/ 620.169.1/ 620.199

**O. O. Тужиков, Е. С. Бочкирев, Б. А. Буравов, Н. В. Сычев, С. В. Медников**

**МЕТОД «ТОМ» ПРИ ОЦЕНКЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ВУЛКАНИЗАТА  
НА ЕГО ОЗОНОСТОЙКОСТЬ**

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tuzhikovoleg@mail.ru

В статье представлены результаты исследований влияния структуры вулканизационной сетки эластомеров на их озонастойкость.

**Ключевые слова:** вулканизаты, структура, свойства, ТОМ, озонастойкость.

Для получения резин с заданными свойствами, одно из важных мест уделяется подбору режима вулканизации и типу вулканизующей группы. Существенное влияние на формирование структуры вулканизата оказывает вулканизующая группа, в том числе тип ускорителя в вулканизации [1, 2]. В зависимости от состава вулканизующей группы, можно получать резины, содержащие моносульфидную, полисульфидную и бессерную вулканизационные сетки, определяющие свойства эластомера и, в конечном счете, эксплуатационные характеристики конечных изделий. Использование метода определения озонастойкости по ГОСТ 9.026-74 «Резины. Методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветоозонному старению» не позволяет достоверно охарактеризовать влияние сформированной структуры эластомера на его озонастойкость, что связано с рядом недостатков метода, представленных в работе [3]. Учитывая тот факт, что разрушение эластомера под действием озона не меняет механизма его разрушения, происходящего в других условиях (температура, разрушение в условиях статического или динамического, в том числе знакопеременного нагружения и др.) [4], характеристики

ческие показатели озонастойкости, полученные по методу ТОМ, могут быть использованы при оценке долговечности материала, что является одним из важнейших параметров при конструировании конечных изделий.

Целью исследования является определить влияние механизма структурообразования вулканизата на его озонастойкость с использованием методики ТОМ (Техническая Озонастойкость Материалов), и сопоставление полученного результата с физико-механическими свойствами полученных резин.

**Экспериментальная часть**

Влияние механизма структурообразования вулканизатов на их озонастойкость и физико-механические свойства оценивали на эластомерных композициях, полученных с использованием различного типа вулканизующих агентов, позволяющих получить вулканизационную моносульфидную, полисульфидную вулканизационные сетки, а также бессерную структуру вулканизата, полученную с использованием перекисных систем. Для нивелирования влияния типа наполнителя использовали инертную к действию озона и не участвующую в процессах структурирования белую сажу.

Исследование проводилось на двух типах каучуков общего назначения, отличающихся структурой полимерной цепи: СКИ-3 и СКМС-30АРКМ-15. Рецептуры с серной (S), тиурамной (T) и перекисной (P) вулканизирующими группами приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1  
Состав резиновой смеси на основе СКИ-3

Ингредиент	СКИ-3 S	СКИ-3 Р	СКИ-3 Т
	масс. ч.		
СКИ-3		100	
БС-120		50	
Zn O		5	
Стеариновая кислота		1,5	
Глицерин		1	
ТиурамД	0,2	—	2
СульфенамидЦ	1,5	—	—
Сера	2,0	—	0,5
ПероксимонF-40	—	3	—

Таблица 2  
Состав резиновой смеси на основе  
СКМС-30АРКМ-15

Ингредиент	СКМС-30 S	СКМС-30 Р	СКМС-30 Т
	масс. ч.		
СКМС-30 АРКМ-15		100	
БС-120		50	
Zn O		5	
Стеариновая кислота		1,5	
Глицерин		1	
ТиурамД	0,2	—	2
СульфенамидЦ	1,5	—	—
Сера	2,0	—	0,5
ПероксимонF-40	—	3	—

Резиновые смеси готовили смешением каучуков и других ингредиентов на вальцах ЛБ 320/150/150 последовательным введением ингредиентов.

Вулканизационные характеристики определяли на приборе MDR 3000 professional.

Влияние температуры на свойства вулканизатов определяли по ГОСТ 9.024–74.

Оценку озоностойкости проводили на усовершенствованном автоматизированном комплексе ТОМ-1000.

### Обсуждение результатов

Для достижения поставленных целей исследования при изготовлении резиновых смесей использовали следующие вулканизационные системы:

Сера + сульфенамид Ц – позволяет получить преимущественно полисульфидные связи;

Тиурам Д – позволяет получить преимущественно моносульфидные связи;

F-40 Пероксимон – позволяет получить бессерные С-С сшивки.

Химизм процессов образования вулканизационных сеток рассмотрен авторами [1, 2].

В выбранных для сопоставительных исследований объектах формирование вулканизационной сетки протекает по различным механизмам, что также подтверждается результатами проведенных вулкаметрических исследований, которые проводились с целью определения оптимальных параметров и равных условий вулканизации.

Графические зависимости результатов исследований представлены на рис. 1–3. Результаты математической обработки в табл. 3, 4.

Из представленных графических зависимостей видно, что механизм структурирования вулканизатов с применением различных вулканизующих систем значительно отличается друг от друга. Формирование структуры вулканизата в присутствии перекиси и тиурама протекает с меньшими индукционными периодами, чем формирование структуры в присутствии серной вулканизующей группы. Однако структурообразование в присутствии серной вулканизующей группы характеризуется значительными скоростями процесса в основном периоде.

Для вулканизатов на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 наибольшими значениями крутящего момента характеризуются резиновые смеси, вулканизуемые в присутствии пероксида, вероятно, за счет формирования более напряженных коротких С-С сшивок.

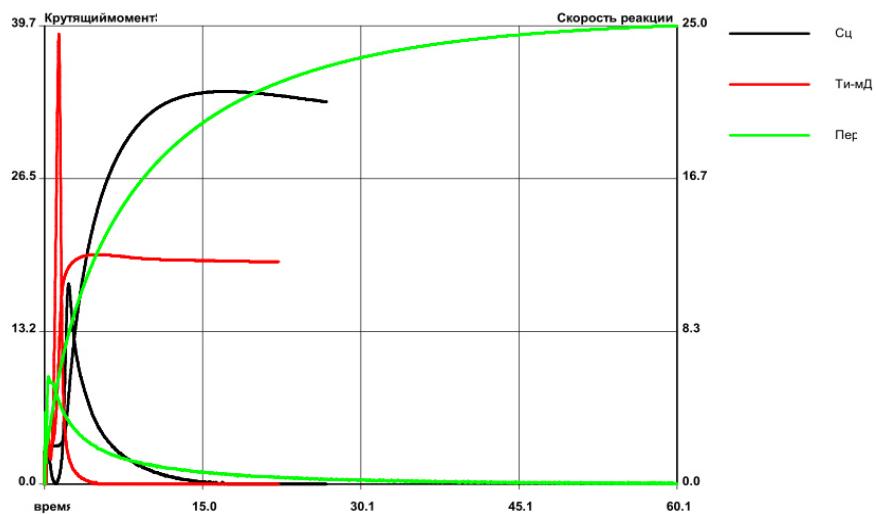


Рис. 1. Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКИ-3

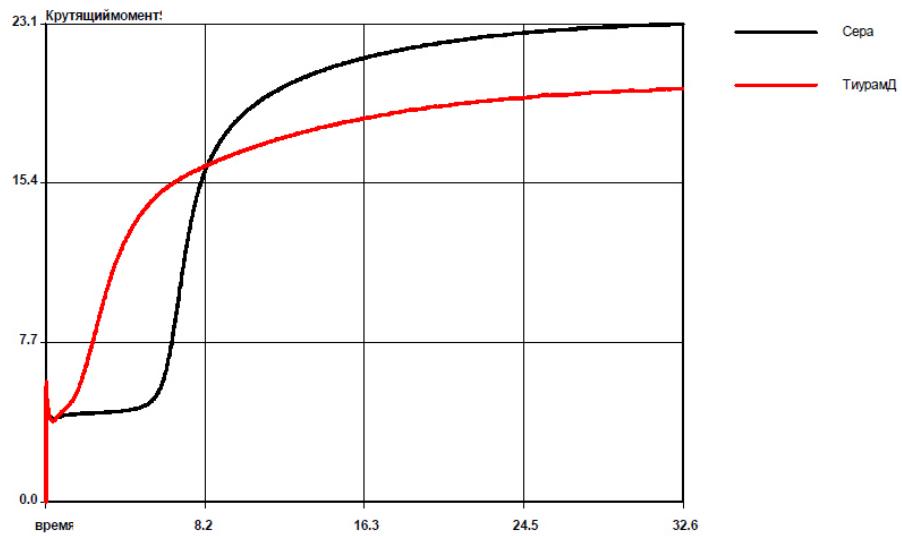


Рис. 2. Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 (серная и тиурамная вулканизующая группа)

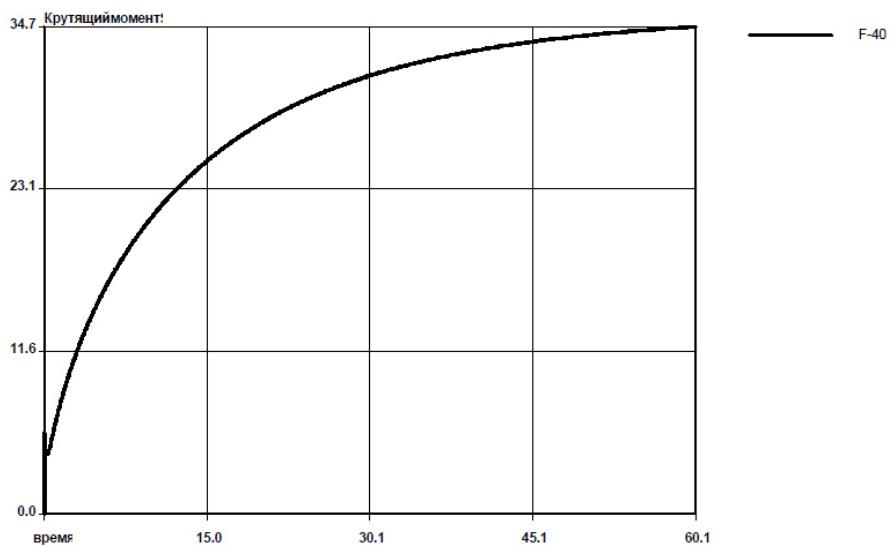


Рис. 3. Вулканизационная кривая резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15 (пероксидная вулканизующая группа)

*Таблица 3*  
**Реологические характеристики резиновых смесей на основе СКИ-3**

Параметр	Смесь	СКИ-3 S	СКИ-3 Т	СКИ-3 Р
Минимальный крутящий момент $S' \text{ min}$ , дНм	2.88	2.83	4.22	
Максимальный крутящий момент $S' \text{ max}$ , дНм	34	19.89	39.71	
Время достижения 90 % от полной вулканизации ТС 90, мин	8.7	2.01	26.71	
Скорость вулканизации в основном периоде $v_{\text{осн}}$ , 1/сек	0.0025	0.0162	0.0007	

*Таблица 4*  
**Реологические характеристики резиновых смесей на основе СКМС-30 АРКМ-15**

Параметр	Смесь	СКМС-30 S	СКМС-30 Т	СКМС-30 Р
Минимальный крутящий момент $S' \text{ min}$ , дНм	3.98	3.88	4.25	
Максимальный крутящий момент $S' \text{ max}$ , дНм	23.09	19.95	34.66	
Время достижения 90 % от полной вулканизации ТС 90, мин	15.25	15.32	31.96	
Скорость вулканизации в основном периоде $v_{\text{осн}}$ , 1/сек	0.0018	0.0012	0.0005	

Для всех полученных вулканизатов определены основные физико-механические показатели. Результаты представлены в табл. 5, 6.

*Таблица 5*  
**Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКИ-3**

Параметр	Смесь	СКИ-3 S	СКИ-3 Т	СКИ-3 Р
Условная прочность, МПа	23.6	24.5	17.6	
Относительное удлинение, %	791.6	780.1	530.8	
Ост.удлинение, %	0	0	0	
Твердость по Шор А, у.е.	69	72	74	
$\tau_{\text{релакс.}}$ , с	30.38	24.62	21.95	

*Таблица 6*  
**Физико-механические свойства вулканизатов на основе СКМС-30 АРКМ-15**

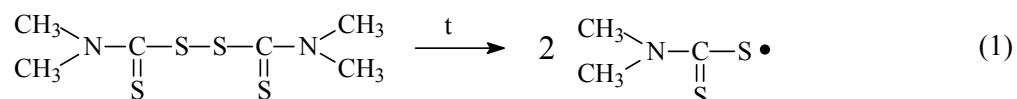
Параметр	Смесь	СКМС-30 S	СКМС-30 Т	СКМС-30 Р
Условная прочность, МПа	8.52	11.2	6.97	
Относительное удлинение, %	566.1	639.1	301.2	
Ост.удлинение, %	7	12	0	
Твердость по Шор А, у.е.	65	63	71	
$\tau_{\text{релакс.}}$ , с	31.15	21.86	16.1	

Формирование вулканизационной структуры эластомеров в присутствии Тиурама Д изучен авторами [1], однако требует представления в статье для большего понимания и объяснения наблюдаемых явлений.

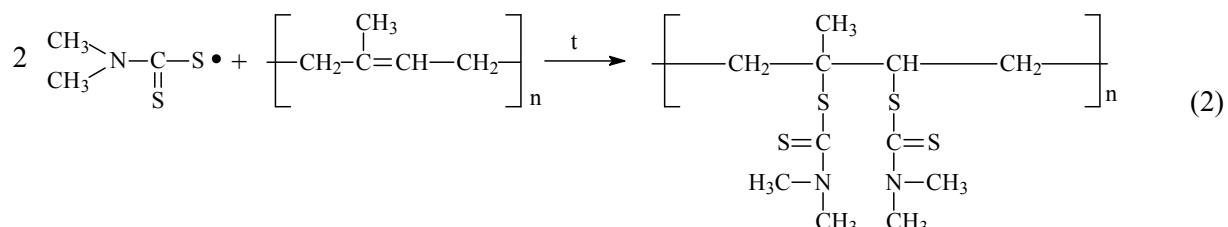
Процесс протекает в несколько ступеней, однако при вулканизации изопренового каучука

в присутствии тиурама уменьшается общая непредельность эластомера, так как происходит раскрытие двойной связи полимерной цепи, участвующей в формировании пространственной структуры, что должно оказывать влияние на свойства резин и проявиться при определении их озоностойкости.

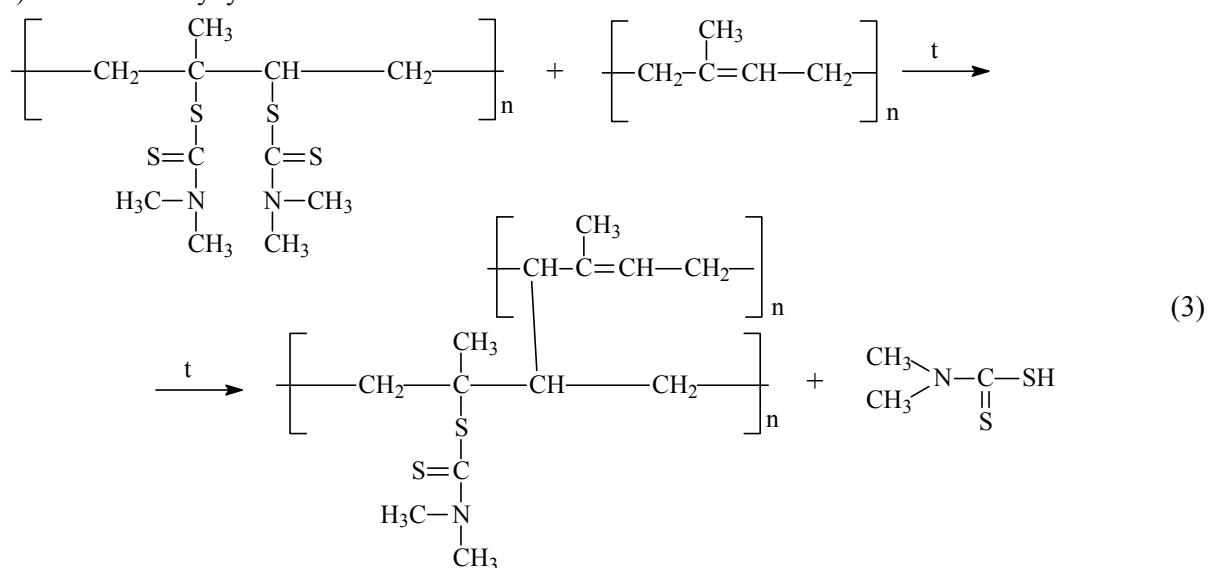
а) Образование радикалов под действием температуры:



б) Присоединение тиурама к каучуку:



в) Сшивание каучука:



При сопоставлении физико-механических свойств вулканизатов видно, что наличие в нем преимущественно полисульфидных сшивок с различным содержанием серы, позволяет образцу активнее диссирировать действующую нагрузку, при этом увеличиваются такие параметры, как прочность при разрыве, относительное удлинение и эластичность. Наличие коротких С-С сшивок (пероксидная вулканизация) приводит к понижению указанных параметров, что показано в табл. 5, 6.

Необходимо отметить, что значения величины относительного удлинения образцов на

основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15, вулканизированных тиурамом и системой сульфенамида с серой, имеет обратный характер. Несколько повышенное значение относительного удлинения для СКМС-30АРКМ-15, вероятно, происходит из-за особенности структуры самого каучука, который, в отличие от СКИ-3, обладает меньшим значением непредельности и отличается характером процесса структурообразования. Таким образом можно объяснить, почему в вулканизатах на основе СКМС-30 АРКМ-15, в отличие от СКИ-3, наблюдается формирование структуры с меньшей плотно-

стью сшивок и их регулярности, что сохраняет большую подвижность межшивочных участков полимерной матрицы и их большую свободу перемещения друг относительно друга. Сделанное предположение подтверждается большим значением остаточного удлинения (табл. 6).

Поведение параметра релаксации, также указывает на наличие различного строения по-перечных сшивок. Большинами временами релаксации обладают вулканизаты, имеющие преимущественно полисульфидные сшивки.

Озоностойкость полученных вулканизатов исследовали с применением методики «ТОМ» [5]. В используемой методике базовым показателем озоностойкости принимают показатель «время до начала разрушения» измеряемый в секундах до момента потери 5 % приложенной нагрузки от начального значения. Вторым показателем, характеризующим озоностойкость эластомерных материалов, является «скорость разрушения» в основном периоде.

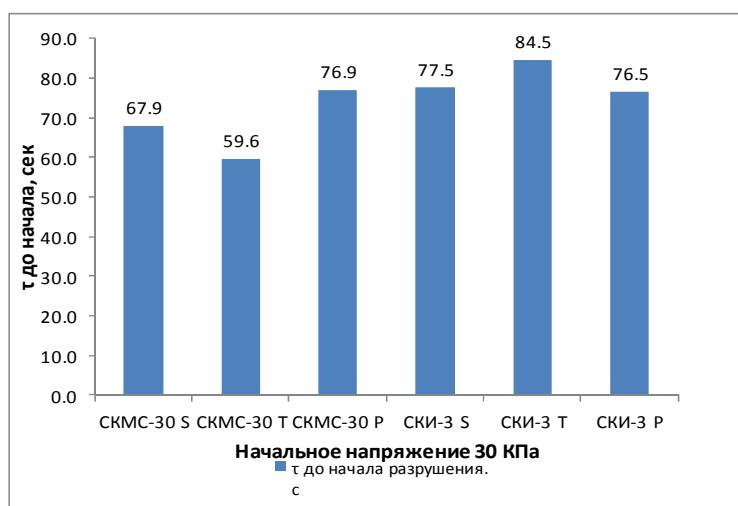


Рис. 4. Зависимость времени до начала разрушения от типа вулканизующих групп

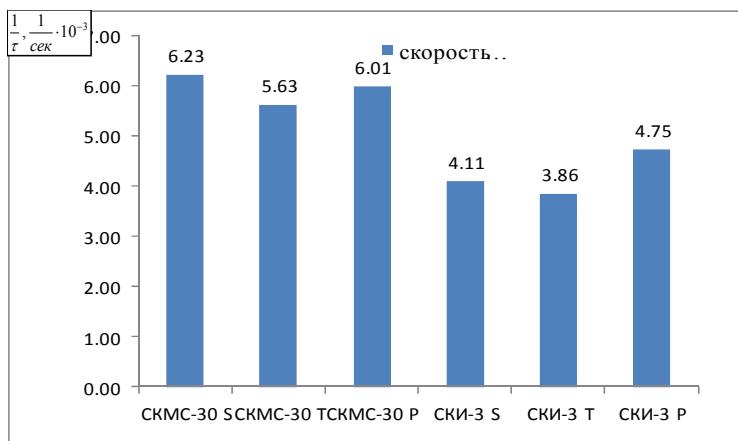


Рис. 5. Зависимость скорости разрушения от типа вулканизующих групп

Представленные результаты свидетельствуют, что наилучшими показателями озоностойкости обладают резины на основе СКИ-3, полученные в присутствии тиурама. Эти вулканизаты обладают наибольшими значениями времени до начала разрушения и меньшими скоростями разрушения в основном периоде, что полностью согласуется с литературными данными по формированию структуры вулка-

низата в присутствии тиурама (см. схему 1–3), в результате чего в вулканизате снижается количество реакционных по отношению к озону двойных связей. Вулканизация СКИ-3 в присутствии серных вулканизующих систем приводит к формированию полисульфидных сшивок, которые имеют несколько низшую, чем двойные связи ( $10^7$ ), но сравнимую с ними ( $10^6$ ), высокую реакционную способность по отноше-

нию к озону. Перекисная вулканизация СКИ-3 фактически не оказывается на непредельности полимеров, что и подтверждено проведенными испытаниями, показывающими худшие показатели озоностойкости.

Озоностойкость резин на основе СКМС-30-АРКМ-15 имеют худшие характеристики по сравнению с образцами на основе СКИ-3, и имеют обратную тенденцию в зависимости от используемой вулканизующей группы, что, вероятно, свидетельствует о превалирующем вкладе структуры самого каучука, чем структура образующихся поперечных связей. В случае использования стирольного каучука, наилучшими показателями обладают вулканизаты, полученные в присутствии перекисной вулканизующей группы.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, что благодаря формированию различной структуры вулканизационной сетки и ее полисульфидности, вулканизующая система оказывает влияние не только на физико-механические свойства резин, но и на их сопротивление действию озона, как выяснилось, чувствительному к структуре вулканизационной сетки. При этом показано, что метод «TOM» может быть использован не только для оценки озоностойкости, но и для характеристики формирующейся структуры вулканизата.

**O. O. Tuzhikov, E. S. Bochkarev, B. A. Buravov, N. V. Sychev, S. V. Mednikov**

**METHOD "TOM" FOR THE DETERMINATION OF THE INFLUENCE  
OF THE STRUCTURE OF VOLCANIZATE ON ITS OZONE-RESISTANCE**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The rubber with different vulcanization grid was research by “TOM” method. The main idea of the research was to determine the capabilities of the TOM in assessing the influence of the structure of rubber on their ozone resistance, and also to compare received index of ozone resistance with physic-mechanical properties.

**Keywords:** rubber, structure, properties, TOM, ozone resistance.

УДК 678.062:678.046.8

**B. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова, А. А. Перфильев**

**ВЛИЯНИЕ РЕЦЕПТУРНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА  
РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО ПРЕСС-ПОРОШКОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Волжский политехнический институт (филиал)  
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: peran69@mail.ru

Рассмотрены перспективные направления современных исследований в области пресс-порошковой технологии. Представлен анализ влияния рецептурных и технологических факторов на свойства резиновых изделий, полученных из продуктов рециклинга изношенных шин по пресс-порошковой технологии. Показано, что применение микроволновой энергии для активации резиновой крошки непосредственно перед изготовлением позволяет получать резиновые изделия с улучшенными свойствами.

**Ключевые слова:** повторные вулканизаты, резиновая крошка, пресс-порошковая технология, рециклинг, микроволновое излучение.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Гофман, Ф. Вулканизация и вулканизующие агенты / пер. с нем. А. Н. Вольф и др.; под ред. проф. И. Я. Поддубного. – Л.: Химия, 1966. – 462 с.
2. Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. – 2 изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1981. – 376 с.
3. Тужиков, О. О. К вопросу о стандартных критериях озоностойкости вулканизатов / О. О. Тужиков, С. В. Медников // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2017. – № 7. – С. 57–63.
4. Резниковский, М. М. Механические испытания каучука и резины / М. М. Резниковский, А. И. Лукомская. – М.: Химия, 1968. – 500 с.
5. «TOM-3000» – автоматизированный испытательный комплекс для определения озоностойкости резин / О. О. Тужиков, О. В. Ольшанский, С. В. Медников, Р. Байерляен, Х. Байерляен // Каучук и резина. – 2009. – № 2. – С. 35–38.

**REFERENCES**

1. Gofmann F. Vulkanizatsiya i vulkanizuyuschie agenty / per. s nem. Volf A. N. i dr., podred. prof. Poddubnogo I. Ya. – L.: Himiya, 1966. – 462 s.
2. Dogadkin B. A. Himiyaelastomerov / B. A. Dogadkin, A. A. Dontsov, V. A. Shershnev. - 2-oe izd., pererab. idop. – M.: Himiya, 1981. – 376 s.
3. Tuzhikov O. O. K voprosu o standartnyihkriteriyahozonostoykostivulkanzatov/O. O. Tuzhikov, S. V. Mednikov// Vsemateriali. Entsiklopedicheskispravochnik. - 2017. - # 7. - S. 57-63.
4. Reznikovskiy M.M. Mehanicheskiesipyitaniyakauchuka i rezinyi //M.M.Reznikovskiy, A.I.Lukomskaya/ M.:Himya. 1968, 500 s.
5. «TOM-3000» - avtomatizirovannyiyispyitatelnyiykompleksdlyaopredeleniya ozonostoykostirezin/Tuzhikov O.O., Olshanskiy O.V., Mednikov S.V., Bayerlyen R., Bayerlyen H./ Kauchuk i rezina. 2009. # 2. S. 35-38.

Одним из самых многотоннажных отходов являются изношенные шины. Несмотря на большое количество разработанных способов утилизации изношенных автомобильных шин, проблема их переработки для большинства развитых стран мира остается актуальной.

Наиболее эффективным решением указанной проблемы является создание комплексной системы сбора и переработки изношенных шин и резинотехнических изделий. Такая система должна учитывать особенности российских регионов, их размеры и малонаселенность, и включать следующие элементы:

- эффективную и экологически безопасную технологию утилизации резиновых отходов;
- новые технологии производства композиционных материалов с использованием продуктов переработки изношенных шин на месте их образования.

Разработка малозатратной технологии утилизации, рассчитанной на малые объемы образования изношенных шин в пределах одного города или крупного предприятия с выпуском новых изделий из продуктов переработки, является актуальной и современной задачей.

Одним из способов решения поставленной задачи является использование пресс-порошковой технологии для изготовления резиновых изделий на основе резиновой крошки. Значительное упрощение технологии, без использо-

вания дорогостоящего и энергоемкого резиномесительного оборудования, позволяет считать ее перспективной [1, 2].

С целью исследования влияния рецептурных и технологических факторов на свойства резиновых изделий изготавливали образцы повторных вулканизатов с использованием резиновой крошки (РК) КРШ-0,8 СТО 2511-001-58146599-2004. Исследования физико-механических свойств образцов полученных резиновых изделий проводили на кафедре «Химическая технология полимеров и промышленная экология» Волжского политехнического института филиала ВолгГТУ. Образцы изготавливали по пресс-порошковой технологии. В процессе исследования изменяли режим обработки микроволновым излучением прессуемой композиции и состав вулканизующей группы.

Для изготовления образцов резиновых изделий в смесителе с плогообразным рабочим органом, готовили порошкообразную смесь следующего состава: резиновая крошка, сера, активатор и ускоритель вулканизации.

Вулканизацию проводили на гидравлическом прессе ВП-400-100 2Э в специальной плунжерной пресс-форме при давлении 40 МПа и времени вулканизации 15 минут. Для определения оптимального режима образцы вулканизовали при разных температурах 150 °C, 165 °C и 175 °C.

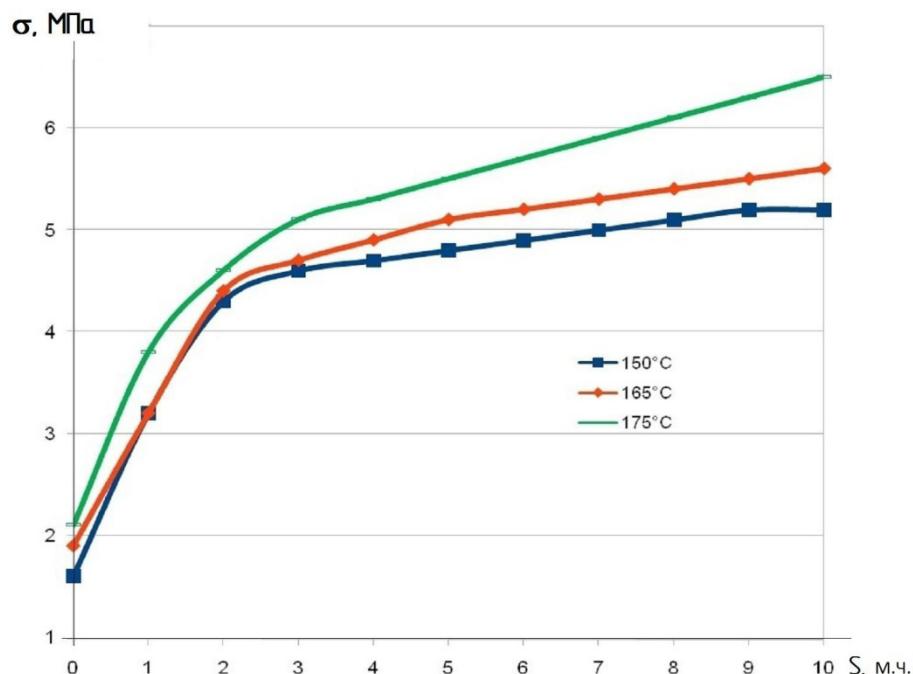


Рис. 1. Влияние дозировки серы (S) на условную прочность при растяжении ( $\sigma$ ) ПВ

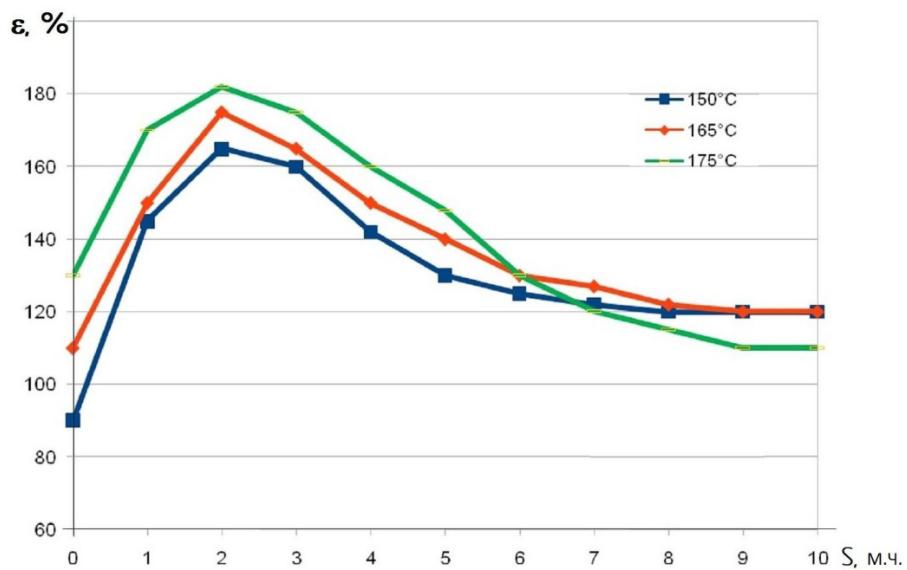


Рис. 2. Влияние дозировки серы (S) на относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) ПВ

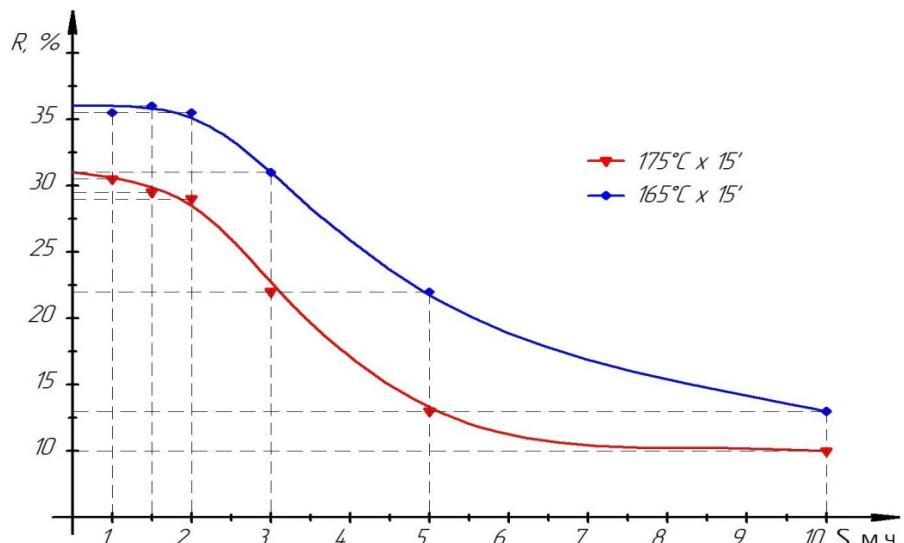


Рис. 3. Влияние дозировки серы (S) на эластичность по отскоку (R) ПВ

С целью определения оптимального состава изменяли содержание серы в композиции от 0 м. ч. до 10 м. ч. на 100 м. ч. крошки при неизменном составе активатора и ускорителя вулканизации. На рис. 1–3 представлены данные по влиянию содержания серы на физико-механические показатели повторных вулканизатов (ПВ), изготовленных по пресс-порошковой технологии при различных температурах вулканизации.

Исследование прочностных свойств повторных вулканизатов с различным содержанием серы показало, что прочность образцов интенсивно увеличивается с увеличением содержания серы от 0 до 2 м. ч. При дальнейшем увеличении дозировки серы с 2 до 10 м. ч. проч-

ность растет менее интенсивно. Относительное удлинение имеет ярко выраженный экстремум при содержании серы около 2 м. ч. Эластичность образцов сохраняется на одном уровне при дозировке серы до 2 м. ч. на 100 м. ч. РК. Дальнейшее увеличение дозировки серы приводит к значительному снижению эластичности ПВ.

Увеличение температуры вулканизации от 150 °C до 175 °C при неизменном составе композиции приводит к увеличению условной прочности при растяжении в диапазоне дозировки серы от 0 м. ч. до 10 м. ч. на 100 м. ч. РК.

На рис. 3 представлена зависимость эластичности по отскоку (R) ПВ, от дозировки серы (S). Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что эластичность, изго-

тствленных по пресс-порошковой технологии при различных температурах вулканизации ПВ, сохраняется на одном уровне при дозировке серы до 2 м. ч. на 100 м. ч. РК. Дальнейшее увеличение дозировки серы приводит к значительному снижению эластичности образцов.

Исследование стойкости ПВ в среде толуола показало, что при дозировке серы менее 2 % при увеличении температуры вулканизации

преобладает процесс деструкции резиновой крошки, а при дозировке серы более 3 % преобладает процесс структурирования. Таким образом, можно утверждать о том, что дополнительное введение серы приводит к увеличению плотности вулканизационной сетки исследуемых образцов. Зависимость изменения массы ( $\Delta M$ ) ПВ при набухании в толуоле от дозировки серы (S) представлена на рис. 4.

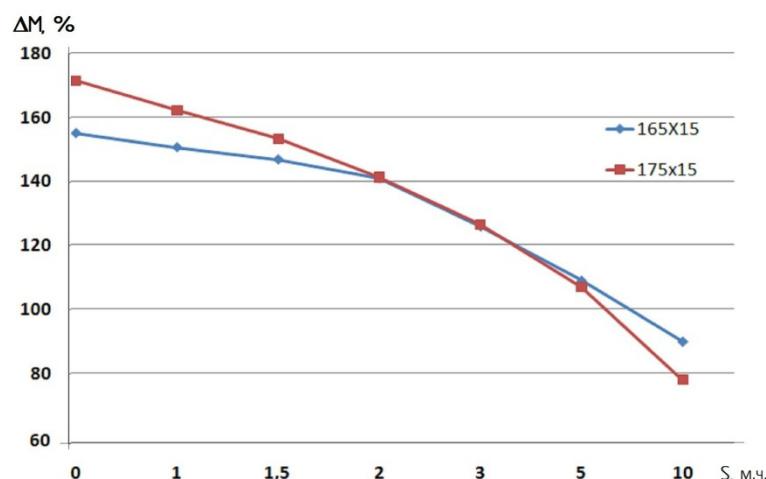


Рис. 4. Влияние дозировки серы (S) на изменение массы ( $\Delta M$ ) ПВ при набухании в толуоле

Для дальнейших исследований влияния микроволнового излучения на свойства ПВ, выбрали оптимальный состав композиции с 2 м. ч. серы на 100 м. ч. РК. Прессуемую композицию подвергали воздействию микроволновой энергии мощностью 750 Вт непосредствен-

но перед вулканизацией в пресс-форме. Зависимость прочностных свойств ПВ, изготовленных по пресс-порошковой технологии, от времени воздействия микроволнового излучения представлена на рис. 5–6.

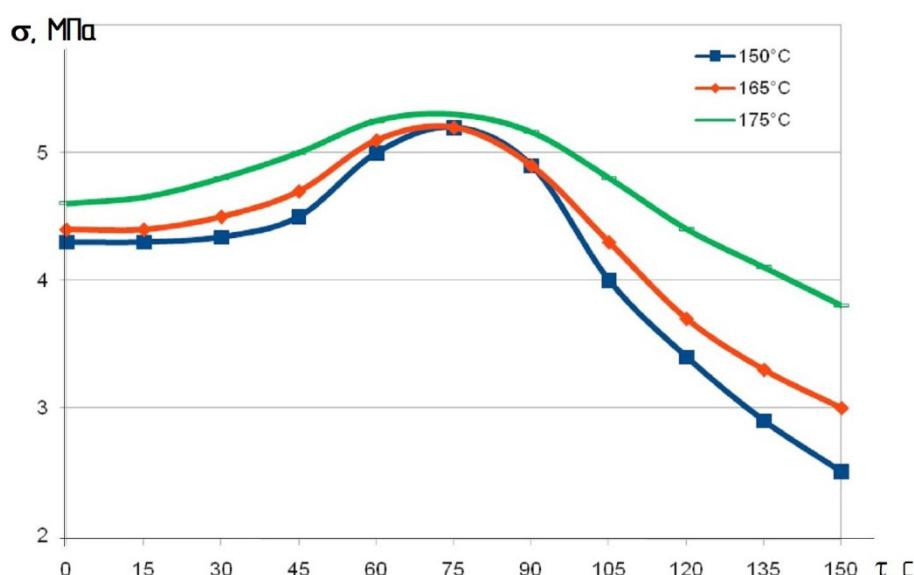


Рис. 5. Влияние времени воздействия микроволнового излучения ( $\tau$ ) на условную прочность при растяжении ( $\sigma$ ) ПВ

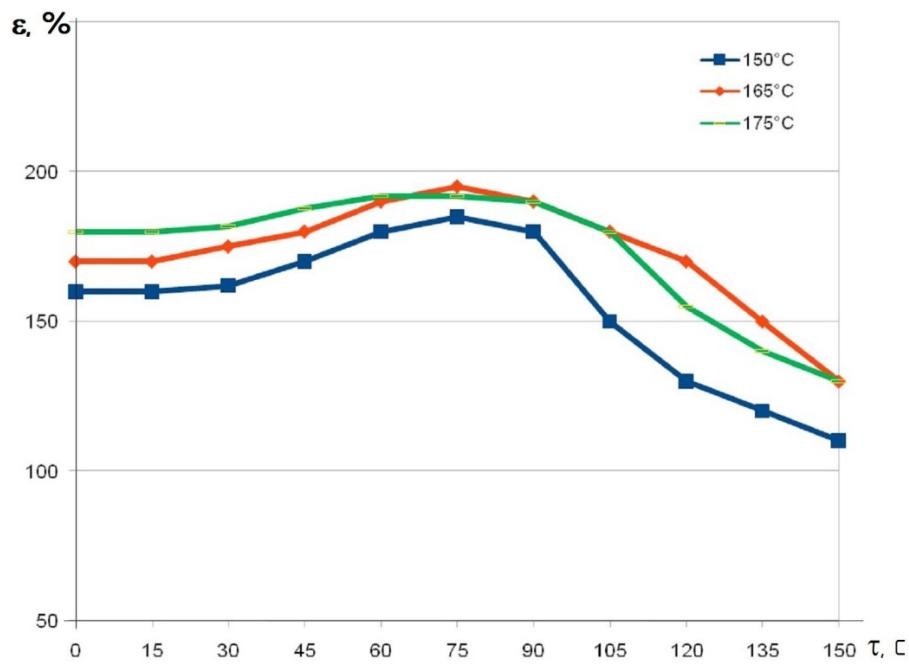


Рис. 6. Влияние времени воздействия микроволнового излучения ( $\tau$ ) на относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ) ПВ

Исследование прочностных свойств ПВ показало, преимущество предварительной активации прессуемой композиции микроволновым излучением в течение 60–75 секунд. Эффект предварительной активации микроволновым излучением ярко выражен при температуре вулканизации 150 °С. По результатам испытаний ПВ видно, что при кратковременной активации прессуемой композиции микроволновым излучением, те же значения прочностных показателей ПВ можно достичь при меньшей температуре вулканизации. Микроволновое излучение равномерно прогревает полимерную композицию и способствует образованию активных центров, что в конечном итоге приводит к ускорению процесса вулканизации при одновременном увеличении качества изделий.

Таким образом, из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- повторные вулканизаты из резиновой крошки возможно изготавливать без добавления каких-либо сшивающих ингредиентов;
- добавление к резиновой крошке сшивающих веществ в виде комбинации серы и ускорителей приводит к значительному повышению прочностных и эксплуатационных свойств резиновых изделий;
- оптимальная дозировка серы для повторных вулканизатов – 2 м. ч. на 100 м. ч. РК;

– предварительная обработка прессуемой композиции микроволновой энергией, перед вулканизацией в пресс-форме, в количестве 11–

15 кВт/кг в течение 60–75 с приводит к увеличению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве полученных вулканизатов.

Пресс-порошковую технологию с предварительной обработкой прессуемой композиции микроволновым излучением можно рекомендовать для изготовления формовых резиновых изделий простой формы, например, пластин и плиток для детских площадок, спортивных стадионов, массивных резиновых блоков для защиты парковочных площадок или бортов кораблей и причалов, монолитных шин для погрузчиков и тележек, направляющих роликов конвейеров, покрытий для железнодорожных и трамвайных переездов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Особенности активации резиновой крошки из неполярных каучуков микроволновым излучением / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова // Каучук и резина – 2016: традиции и новации : тез. докл. всерос. конф. – Москва, 2016. – С. 58–59.

2. Порошковая технология изготовления резиново-волокнистых изделий из продуктов переработки изношенных шин с использованием микроволнового излучения / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова, А. А. Перфильев // Евразийский союз ученых. – 2016. – № 9 (30) часть 4. – С. 32–35.

#### REFERENCES

1. Kablov V.F., Perfil'ev A.V., Shabanova V.P. Osobennosti aktivacii rezinovoj kroshki iz nepolyarnykh kauchukov mikrovолнovym izlucheniem // Materialy VI-й Vserossijskoj konferencii «Kauchuk i rezina – 2016: tradicii i novacii» (Moskva, 19–

20 apr. 2016 g.) / ООО "Izdatel'stvo "KiR" – M., 2016. S.58-59.

2. Kablov, V.F., Perfil'ev A.V., Shabanova V.P. Poroshkovaya texnologiya izgotovleniya rezino-voloknistyx izdelij iz

produktov pererabotki iznoshennyx shin s ispol'zovaniem mikrovolnovogo izlucheniya // Evrazijskij soyuz uchenykh. 2016. №9 (30) chast' 4. S. 32-35.

*V. F. Kablov, A. V. Perfiliev, V. P. Shabanova, A. A. Perfiliev*

## EFFECT OF PRESCRIPTION AND TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PROPERTIES OF THE RUBBER PRODUCTS MANUFACTURED BY PRESS-POWDER TECHNOLOGY

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch) of the  
Volgograd State Technical University, the city of Volzhsky**

**Abstract.** Prospective directions of modern researches in the field of press-powder technology are considered. The analysis of the effect of prescription and technological factors on the properties of rubber products obtained from recycling products of worn-out tires on press-powder technology is presented. It is shown that the use of microwave energy for the activation of rubber crumb just before production makes it possible to obtain rubber products with improved properties.

**Keywords:** repeated vulcanizates, rubber crumb, press-powder technology, recycling, microwave radiation.

УДК 547.99: 667: 544.7

*Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов, Ю. Л. Беляева, Н. О. Сиволобова*

## СОРБЦИЯ АНИОННЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: gracheva.tasha@yandex.ru

Установлено, что сорбционная способность меланинов лузги подсолнечника по отношению к анионным азокрасителям имеет высокое значение. Полученные результаты определяют возможность разработки на основе меланинов сорбентов для очистки сточных вод.

**Ключевые слова:** сорбция, меланины, метиловый оранжевый, Понсо 4R

Анионные азокрасители находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства, в том числе пищевой и текстильной промышленности. Это приводит к их накоплению в природных водах при сбросе неочищенных стоков, и, как следствие, к негативному воздействию на окружающую среду. Опасность анионных азокрасителей обусловлена их токсичностью, высокой растворимостью и устойчивостью к биодеградации в аэробных условиях.

Среди методов очистки сточных вод от азокрасителей наибольшее распространение получили сорбционные методы. Как правило, эти соединения извлекают из водных растворов на малополярных сорбентах. Однако для анионных красителей такие сорбенты не эффективны в связи с тем, что анионные азокрасители существуют в водном растворе в депротонированной форме в широком диапазоне pH [1]. Поэтому поиск и разработка сорбентов с высокой сорбционной способностью по отношению к анионным азокрасителям актуальны.

В настоящее время наблюдается всплеск интереса к сорбентам на основе природных материалов, в том числе растительного происхож-

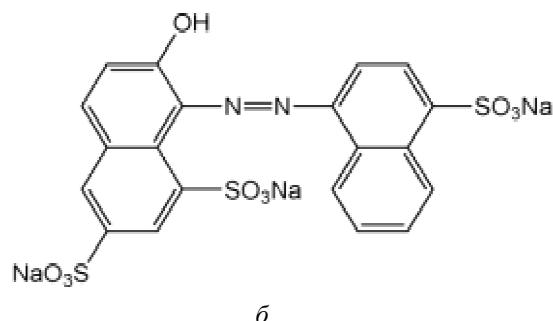
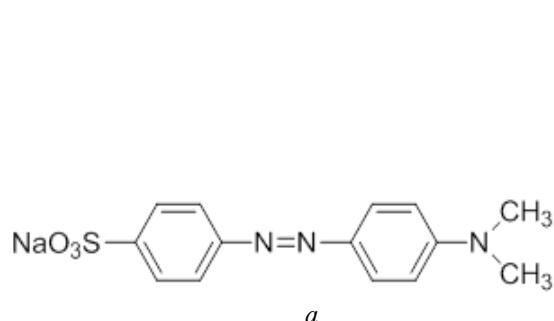
ждения [2, 3]. Меланины – многофункциональные конденсированные полимеры фенольной природы [4–6], являются наиболее перспективными объектами для разработки сорбционных материалов. При этом в качестве сырья для получения меланинов может быть использована луга подсолнечника, что обусловлено значительными объемами ее образования и низкой стоимостью.

Целью данной работы является изучение сорбционной способности меланинов лузги подсолнечника (ЛП) по отношению к анионным азокрасителям.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали меланины, выделенные из лузги подсолнечника (ЛП) (г. Новоаннинский, Волгоградская обл.) по способу, описанному в [7].

В качестве веществ-маркеров для определения сорбционной способности в отношении красителей использовалиmonoазокрасители: метиловый оранжевый (МО) и Понсо 4R (П 4R), структурные формулы которых представлены на рисунке.



Структурные формулы анионных азокрасителей метилового оранжевого (*a*) и Понсо 4R (*b*)

Сорбционную способность определяли в соответствии с методикой ГОСТ 4453-74 для угля активного осветляющего древесного порошкообразного. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-26 (Россия) при длине волны 400 нм – для метилового оранжевого и 506 нм – для Понсо 4R. Так как молекулярные массы исследуемых красителей отличаются почти в два раза, для количественной оценки сорбционной способности применяли показатель ммоль/г.

Для сравнения использовали данные по сорбционной способности угля активного осветляющего ОУ-А.

### Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов выявил, что меланины лузги подсолнечника характеризуются высоким значением сорбционной способности по отношению к анионным азокрасителям (табл.).

Это свидетельствует о преобладании в их структуре мезо-пор, а также большом сродстве к отрицательно заряженным органическим молекулам. При этом значения сорбционной способности изученных меланинов выше соответствующих показателей промышленно используемого угля ОУ-А, что обусловлено их большей полярностью.

#### Сорбционная способность материалов по отношению азокрасителям

Сорбционный материал	Сорбционная способность, ммоль/г		Эффективность сорбции, %	
	по метиловому оранжевому	по Понсо 4R	по метиловому оранжевому	по Понсо 4R
Меланины ЛП	0,92±0,018	1,11±0,014	80,53	97,44
Уголь ОУ-А	0,64±0,021	0,79±0,017	56,80	69,50

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Меланины по своей природе являются редокситами, то есть содержат группы, способные к переносу электронов. При переносе каждого электрона либо образуется (или исчезает) положительный заряд, либо исчезает (или образуется) положительно заряженный ион. Эти полимеры действуют не только в восстановленной гидрохинонной форме фенолов, но и как система полифенол–хинон, в которой в качестве обязательного промежуточного продукта присутствует радикал–семихинон [8]. Кроме того, высокая СА меланинов по МО может быть обусловлена способностью к комплексообразованию и хемосорбции за счет содержания в структуре карбоксильных, карбонильных, гидроксильных и других функциональных групп.

Увеличение сорбционной способности в отношении Понсо 4R и меланинов, и угля ОУ-А

объясняется его большей молекулярной массой по сравнению с метиловым оранжевым и увеличением заряда иона.

Сравнительный анализ эффективности сорбции изучаемых красителей сорбционными материалами в условиях эксперимента подтвердил высокую эффективность меланинов.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности и перспективности применения меланинов для очистки сточных вод от анионных азокрасителей.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тихомирова, Т. И. Сорбция анионного красителя Понсо 4R из водного раствора на оксиде алюминия и пенополиуретане / Т. И. Тихомирова, Г. Р. Рамазанова, В. В. Апяри // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 12. – С. 1987–1991.
2. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов адсорбентами на основе растительных отходов / К. А. Жадор

шуева и [др.] // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2017. – Т. 20, № 7. – С. 142–143.

3. Осокин, В. М. Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды / В. М. Осокин, В. А. Сомин // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – 280–282.

4. Грачева, Н. В. Химическая модификация природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов, А. Б. Голованчиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12). – С. 93–97.

5. Грачева, Н. В. Исследование влияния обработки сульфитом натрия ацетон нерастворимой фракции природных полимеров меланинов чаги на их антиоксидантную активность / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 183). – С. 97–100.

6. Получение и физико-химические свойства меланинов из базидиомицетов / Н. В. Сушинская и [др.] // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия IV: Химия и технология органических веществ – Вып. XII. – Минск, 2004. – С. 193–196.

7. Грачева, Н. В. Способ получения меланина из лузги подсолнечника и исследование его антиоксидантной активности / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 15. – С. 154–157.

8. Бриттон, Г. Биохимия природных пигментов: Пер. с англ. / Г. Бриттон. – М.: Мир, 1986. – 425 с.

## REFERENCES

1. Tihomirova, T.I. Sorbtsiya anionnogo krasitelya Ponso 4R iz vodnogo rastvora na okside alyuminiya i penopoliu-retane / T.I. Tihomirova, G.R. Ramazanova, V.V. Apyari // Zhurnal fizicheskoy himii. – 2014. – Т. 88, #12. – С. 1987-1991.
2. Ochistka stochnyih vod ot ionov tyazhelyih metallov adsorbentami na osnove rasti-telnyih othodov/ K.A. Zhas-hueva i [dr.]// Vestnik Kazan. tehnol. un-ta. – 2017. – Т.20,#7. – С. 142-143.
3. Osokin, V.M. Issledovaniya po polucheniyu novyih sorbentov iz rastitelnogo syi-rya dlya ochistki vody/ V.M. Oso-kin, V.A. Somin // Polzunovskiy vestnik. – 2013. - #1. – 280-282.
4. Gracheva, N.V. Himicheskaya modifikatsiya prirodnyih polimerov melaninov griba *Inonotus obliquus* (chaga)/ N.V. Gracheva, V.F. Zhelトbryuhov, A.B. Golovanchikov// Iz-vestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 7 / VolgGTU. – Volgograd, 2014. – S. 93-97. - (Seriya «Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerniyh materialov»; vyip. 12).
5. Gracheva, N.V. Issledovanie vliyaniya obrabotki sulfi-tom natriya atseton nerasyvorimoy fraktsii prirodnyih polimerov melaninov chagi na ih antioksidantnuuyu aktivnost / N.V. Gracheva, V.F. Zhelトbryuhov // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, - S. 97-100. – (Seriya «Himiya i tehnologiya element-organic-eskikh monomerov i polimerniyh materialov »; vyip. 183).
6. Poluchenie i fiziko-himicheskie svoystva melaninov iz bazidiomitsetov / N. V. Sushinskaya i [dr.] // Trudyi Belorus-skogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo uni-versiteta. Seriya IV: Himiya i tehnologiya organicheskih veschestv – Vyip. XII. – Minsk, 2004. – S. 193-196.
7. Gracheva, N.V. Sposob polucheniya melanina iz luzgi podsolnechnika i issledovanie ego antioksidantnoy aktivnosti / N.V. Gracheva, V.F. Zhelトbryuhov // Vestnik Ka-zan. tehnol. un-ta. - 2016. - Т. 19, № 15. - С. 154-157.
8. Britton, G. Biochimiya prirodnyih pigmentov: Per. s angl./ G. Britton. – M.: Mir, 1986. - 425s.

**N. V. Gracheva, V. F. Zhelトbryuhov, Yu. I. Belyaeva, N. O. Sivolobova**  
**SORPTION ANIONIC AZO DYE ON THE POLYMERIC MATERIALS  
 OF PLANT ORIGIN**

**Volgograd State Technical University**

**Abstract.** Discovered that the sorption activity of melanins of sunflower husks in relation to methyl-orange and with relation to Ponso 4R is high. The results obtained determine the possibility of development of melanin based sorbents for the purification of wastewater.

**Keywords:** sorption, melanin, methyl-orange, Ponso 4R

УДК 547.99: 678

**Н. В. Грачева<sup>1</sup>, В. Ф. Желтобрюхов<sup>1</sup>, О. М. Новопольцева<sup>2</sup>, В. Ф. Каблов<sup>2</sup>, Ю. Л. Беляева<sup>1</sup>**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛАНИНОВ  
 И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ**

**В КАЧЕСТВЕ ПРОТИВОСТАРИТЕЛЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ**

<sup>1</sup> Волгоградский государственный технический университет

<sup>2</sup> Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: gracheva.tasha@yandex.ru

В работе представлены результаты исследования физико-химических свойств меланинов лузги подсолнечника, а также их влияния на стойкость эластомерных композиций к термоокислительному старению. Установлено, что меланины проявляют высокую антиокислительную активность и могут быть использованы в качестве противостарителей эластомерных композиций.

**Ключевые слова:** меланины, эластомерные композиции, термоокислительное старение.

В настоящее время во многих отраслях производства все больше внимания уделяется вопросам экологической безопасности. В резиновой промышленности одним из актуальных направлений является разработка и применение экологически безопасных противостарителей в эластомерных композициях.

Перспективным объектом для разработки таких противостарителей являются природные конденсированные полимеры – меланины. Наиболее изученными с этой точки зрения являются меланины, выделенные из берескового гриба чаги [1–3]. Однако в связи с ограниченностью сырьевой базы и экономическими аспектами биотехнологического культивирования этого гриба актуальным становится поиск альтернативного сырья. Перспективным сырьем для получения меланинов является лузга подсолнечника, что обусловлено значительными объемами ее образования и низкой стоимостью.

Для определения возможности использования меланинов лузги подсолнечника в промышленных масштабах и выделения области их использования необходимо проведение комплекса исследований различными инструментальными методами, направленными на систематизацию данных о строении и физико-химических свойствах этих соединений.

Целью работы является изучение физико-химических свойств меланинов лузги подсолнечника и определение возможности их применения в качестве противостарителей для резин.

#### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали меланины, выделенные из лузги подсолнечника (ЛП) (г. Новоаннинский, Волгоградская обл.) по способу, описанному в [4], с тем отличием, что выделенные меланины последовательно исчерпывающе экстрагировали этилацетатом и бутанолом.

Элементный анализ выполнен на автоматическом анализаторе Vario EL Cube (Netzsch EAS Gamburg, Германия). Кислород рассчитывали по разности беззольной безводной массы и суммы C, H, N, S. Обработку первичных данных элементного анализа проводили согласно [5] с учетом зольности и содержания гигроскопической влаги в образце. Результаты представлены в табл. 1.

ИК-Фурье спектроскопическое исследование меланинов выполнено в таблетках KBr на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (США) в диапазоне от 4000 до 400 см<sup>-1</sup>. Обработку результатов проводили согласно [6]. Результаты представлены на рисунке.

Дериватографическое исследование образцов проведено на дериватографе Q-1500D (Венгрия) в интервале температур 20–900 °C. Скорость нагрева составила 10 °C. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Для оценки возможности применения меланинов в качестве противостарителей эластомерных композиций исследовано их влияние на вулканизационные свойства резиновых смесей, физико-механические свойства вулканизатов и стойкость к термоокислительному старению. Исследуемые меланины вводились в состав резиновой смеси на основе каучука СКИ-3. Контрольные образцы содержали широко применяемый в резиновой промышленности противостаритель фенольного типа агидол-2.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре Monsanto 100 (ISO 3417) и MDR 3000 Professional. Физико-механические характеристики резин определяли по ГОСТ 270-75. Испытания резин на растяжение осуществляли на разрывных машинах с маятниковыми силоизмерителями (РМИ-250, РМИ-60 и РМИ-5). Испытания на стойкость к термическому старению резин проводили согласно ГОСТ 9.024-74. Результаты исследования представлены в табл. 3.

#### Обсуждение результатов

Анализ элементного состава меланинов лузги подсолнечника (табл. 1) показал, что содержание основных элементов C, H, O соответствуют данным для меланинов растительного и грибного происхождения. Образцы характеризуются высоким мольным отношением H/C и относительно низким мольным отношением O/C. Это свидетельствует о преобладании в структуре меланинов алифатических фрагментов и их малой окисленности. В исследованных меланинах определено присутствие азота и серы. Это может быть связано, как с включением в биополимер азотсодержащих гетероциклических соединений и аминокислот, так и с образованием мелано-протеиновых комплексов, и требует дальнейших исследований.

Таблица 1

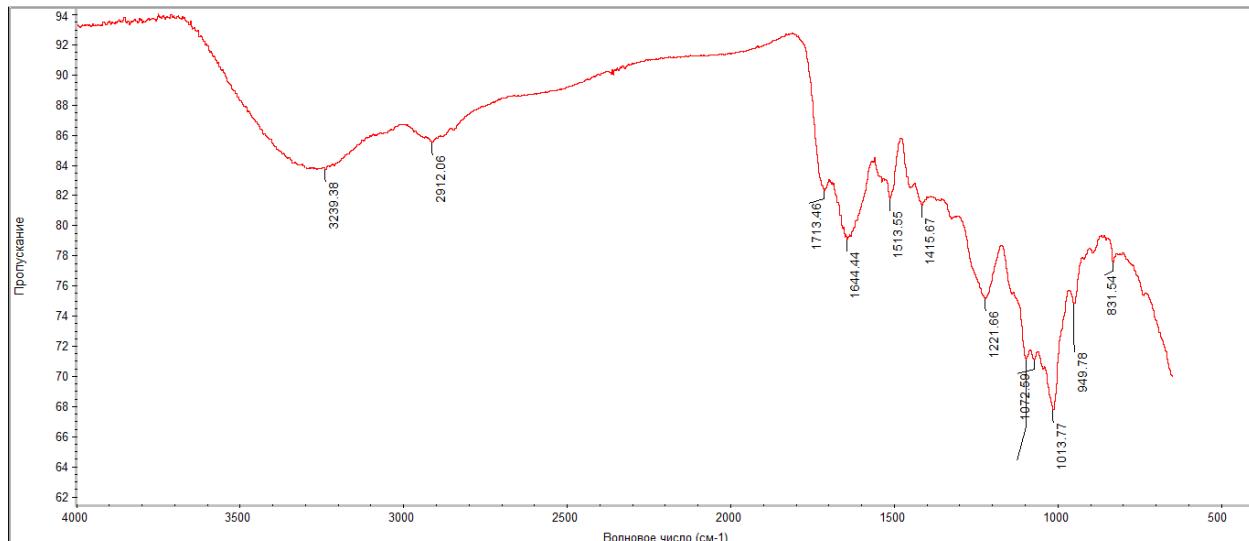
Элементный состав меланинов, выделенных из лузги подсолнечника ( $n = 9$ )

Содержание элементов, %масс.					Мольные отношения атомов	
C	H	N	S	O	H/C	O/C
49,11±1,08	5,79±0,30	3,084±0,05	0,484±0,05	41,54	1,41	0,63

Исследование меланинов методом ИК-Фурье спектроскопии выявило, что образцы характеризуются набором полос поглощения, близким таковым меланинам чаги, однако имеются и отличия (см. рисунок). Широкая полоса поглощения в диапазоне частот 3200–3500  $\text{cm}^{-1}$  обусловлена валентными колебаниями OH-групп спиртов и фенолов, связанных меж- и внутримолекулярными связями. О присутствии в структуре меланинов фенольных фрагментов свидетельствуют также полосы поглощения на спектрах с волновыми числами 1140–1230, 1310–1420  $\text{cm}^{-1}$ , наличие которых определяется валентными и деформационными колебаниями C-O- и OH-групп фенолов. Полосы поглощения при частотах 1630–1650  $\text{cm}^{-1}$  отнесены к колебаниям C=O хинонов в разных циклах, что соответствует сведениям об алломеланинах. О наличии ароматических фрагментов в структуре исследованных меланинов

свидетельствуют полосы поглощения валентных колебаний ароматических C-C-связей при волновых числах 1509–1538  $\text{cm}^{-1}$ , 1440–1450  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса поглощения с волновым числом 1713  $\text{cm}^{-1}$  определяется присутствием в структуре карбонильных фрагментов. Полосы поглощения в диапазоне 2912  $\text{cm}^{-1}$  подтверждают наличие в структуре фрагментов –CH2-. Присутствие полисахаридных фрагментов подтверждается полосами поглощения на спектрах в диапазоне 1120–1150  $\text{cm}^{-1}$ , 1000–1030  $\text{cm}^{-1}$ . Аминокислотным фрагментам ( $\text{H}_3\text{N}^+$ ) соответствуют полосы поглощения при 3070  $\text{cm}^{-1}$ , а также в области 1500–1600  $\text{cm}^{-1}$ , однако на спектре они перекрываются с другими.

При термализации меланинов выявлено, что при нагревании происходит деструкция соединений с потерей массы и выделением тепла. Термическая деструкция меланинов происходит в три этапа (табл. 2).



ИК-Фурье спектры меланинов лузги подсолнечника

Таблица 2

## Основные характеристики термического разложения меланинов

Температурный интервал разложения, $^{\circ}\text{C}$	Потеря веса, %	Максимум тепловыделения, $^{\circ}\text{C}$	$E_A$ , КДж/моль	Масса остатка, %
50–110	10,18		55,59	
130–430	50,95	350	45,07	11,11
440–640	27,76	490	24,63	

При этом количество остатка, образуемого при нагревании образцов до 600 °С, превышает количество зольных элементов, получаемых после удаления органической части меланина, что свидетельствует о неполном разрушении меланина в режиме термического анализа. Это может быть объяснено тем, что деструкция, обусловленная нагреванием, приводит помимо

всего к появлению поперечных связей между макромолекулами, и сшивке полимера.

Исследование возможности применения меланинов лузги подсолнечника в качестве противостарителей в резиновых смесях (табл. 3) показало, что в присутствии меланинов скорость вулканизации увеличивается на 32 %. При этом возрастает прочность вулканизатов на 17 %.

Таблица 3

**Реометрические свойства резиновых смесей и физико-механические свойства вулканизатов и изменение показателей после старения**

Показатель	Контроль	Меланины
Показатель скорости вулканизации ( $R_v$ ), мин <sup>-1</sup>	21,8	28,8
Условная прочность при растяжении ( $f_p$ ), МПа	15,1	17,7
Относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon_p$ ), %	720	797
Относительное остаточное удлинение ( $\epsilon_{ост.}$ ), %	6	10
Изменение показателей после старения (100 °С x 24 час.), %:		
$\Delta f_p$	-72,3	-15,2
$\Delta \epsilon$	-33,5	-18,8
Изменение показателей после старения (100 °С x 72 час.), %:		
$\Delta f_p$	-89,6	-26,2
$\Delta \epsilon$	-36,9	-38,8
Изменение показателей после старения (100 °С x 96 час.), %:		
$\Delta f_p$	-80,1	-72,2
$\Delta \epsilon$	-57,1	-8,8

Стойкость к термоокислительному старению (70 °С x 24 часа) у резины, содержащей меланины, значительно выше по сравнению с контролем. Значение  $\Delta f_p$  возрастает на 85 %. При долговременном старении (70 °С x 96 часов)  $\Delta f_p$  увеличивается на 28 % по сравнению с контрольным образцом. Таким образом, установлено, что меланины проявляют высокую антиокислительную активность в составе резиновых смесей на основе каучуков общего назначения.

Таким образом, полученные результаты показали, что меланины лузги подсолнечника, по элементному составу близки меланинам грибного и растительного происхождения. В их структуре преобладают хиноновые фрагменты типа алломеланинов и алифатические фрагменты. При этом в состав меланинов входят полисахаридная и белковая фракции, возможно, в виде мелано-протеиновых и меланинполисахаридных комплексов. При термолизе меланинов наряду с деструкцией протекают процессы сшивки полимера. Результаты исследования меланинов в качестве противостарителей в эластомерных композициях показали их высокую

активность. Это свидетельствует о возможности применения меланинов в качестве экологически чистых противостарителей.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Получение и физико-химические свойства меланинов из базидиомицетов / Н. В. Сушинская и [др.] // Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия IV: Химия и технология органических веществ – Вып. XII. – Минск, 2004. – С. 193–196.
2. Грачева, Н. В. Химическая модификация природных полимеров меланинов гриба *Inonotus obliquus* (чага) / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов, А. Б. Голованчиков // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 12). – С. 93–97.
3. Грачева, Н. В. Исследование влияния обработки сульфитом натрия ацетон нерастворимой фракции природных полимеров меланинов чаги на их антиоксидантную активность / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов // Известия ВолгГТУ : научный журнал № 4 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 183). – С. 97–100.
4. Грачева, Н. В. Способ получения меланина из лузги подсолнечника и исследование его антиоксидантной ак-

тивности / Н. В. Грачева, В. Ф. Желтобрюхов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2016. – Т. 19, № 15. – С. 154–157.

5. Орлов, Д. С. Химия почв / Д. С. Орлов, Л. К. Садовникова, Н. И. Суханова. – М., Изд-во МГУ, 2005. – 527 с.

6. Казицина, Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Химия, 1971. – 264 с.

#### REFERENCES

1. Poluchenie i fiziko-himicheskie svoystva melaninov iz bazidiomitsetov / N. V. Sushinskaya i [dr.] // Trudyi Beloruskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo uni-versiteta. Seriya IV: Himiya i tehnologiya organicheskikh veschestv – Vyip. XII. – Minsk, 2004. – S. 193–196.

2. Gracheva, N.V. Himicheskaya modifikatsiya prirodnyih polimerov melaninov gribi Inonotus obliquus (chaga)/ N.V. Gracheva, V.F. Zhelbtobryuhov, A.B. Golovanchikov// Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 7 / VolgGTU. –

Volgograd, 2014. – S. 93–97. – (Seriya «Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyih materialov», vyip. 12).

3. Gracheva, N.V. Issledovanie vliyaniya obrabotki sulfitom natriya atseton neras-tvorimoy fraktsii prirodnih polimerov melaninov chagi na ih antioksidantnuyu aktivnost / N.V. Gracheva, V.F. Zhelbtobryuhov // Izvestiya VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 4 / VolgGTU. – Volgograd, 2016. – S. 97–100. – (Seriya «Himiya i tehnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernyih materialov», vyip. 183).

4. Gracheva, N.V. Sposob polucheniya melanina iz luzgi podsolnechnika i issledovanie ego antioksidantnoy aktivnosti / N.V. Gracheva, V.F. Zhelbtobryuhov // Vestnik Ka-zan. tehnol. un-ta. – 2016. – T. 19, № 15. – C. 154–157.

5. Orlov D. S. Himiya pochv / D. S. Orlov, L. K. Sadovnikova, N. I. Suhanova. – M., Izd-vo MGU, 2005. – 527 s.

6. Kazitsina, L. A. Primenie UF-, IK- i YaMR-spektroskopii v organicheskoy himii / L. A. Kazitsina, N. B. Kupletskaya – M.: Himiya, 1971. – 264 s.

*N. V. Gracheva, V. F. Zhelbtobryukhov, O. M. Novopol'tseva, V. F. Kablov, Yo. I. Belyaeva*

#### PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MELANIN AND PROSPECTS FOR THEIR USE AS ANTIOXIDANTS IN THE COMPOSITION OF ELASTOMERS

Volgograd State Technical University

**Abstract.** The paper presents the results of a study of the physicochemical properties of melanin of sunflower husk, as well as their effect on the thermo-oxidative aging of the elastomer compositions. It is established that melanins exhibit a high antioxidant activity and can be used as antioxidants in the composition of elastomers.

**Keywords:** melanin, elastomeric compositions, thermo-oxidative aging

УДК 678.7

*И. М. Греcь, Д. В. Демидов, Д. С. Востриков, Д. О. Гусев, В. В. Коваленко, С. В. Устинова*

#### ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ И СТОЙКОСТИ К ДЕЙСТВИЮ АВИАЦИОННОГО КЕРОСИНА ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОПИЛЕНОКСИДНОГО И ЭПИХЛОРГИДРИНОВОГО КАУЧУКОВ\*

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: rubber@vstu.ru

На основе смесей пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуков разработаны морозостойкие материалы, устойчивые к действию авиационного керосина, обладающие коэффициентом морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при минус 50 °C, равным 0,4. Эластомеры характеризуются условной прочностью при растяжении порядка 16 МПа, при этом максимальная степень набухания в авиационном керосине составляет около 9 %, что делает перспективным их практическое применение в условиях одновременного воздействия низких температур и нефтепродуктов.

**Ключевые слова:** морозостойкость, стойкость к действию авиационного керосина, температура стекловидования, эпихлоргидриновые каучуки, пропиленоксидный каучук.

Создание эластомерных материалов, способных сохранять свои эластические свойства при пониженных температурах в сочетании с высокой стойкостью к нефтепродуктам и другими эксплуатационными характеристиками является весьма актуальной задачей, поскольку интенсивное освоение богатых природных ресурсов Северных регионов России зависит

в первую очередь от надежности и долговечности материалов и техники, используемых в экстремальных условиях [1].

Перспективными материалами для работы при низких температурах являются резины из каучуков на основе органических оксидов, обладающих высокой морозостойкостью благодаря наличию в них простых эфирных связей.

© Греcь И. М., Демидов Д. В., Востриков Д. С., Гусев Д. О., Коваленко В. В., Устинова С. В., 2017.

\* Работа выполнена в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/4.6.

Так, синтетический пропиленоксидный каучук (СКПО) имеет температуру стеклования минус 74 °С, высокий коэффициент морозостойкости и малую склонность к кристаллизации [2]. В то же время недостатком неполярных пропиленоксидных каучуков является низкая озоно- и маслобензостойкость, что ограничивает их применение в некоторых областях, в частности, в авиации и космонавтике [3, 4]. Для повышения технических характеристик резин на основе пропиленоксидного каучука их модифицируют, например, ультрадисперсными добавками различной химической природы [5–7].

Применение эпихлоргидриновых каучуков, получаемых также из органических оксидов, обеспечивает высокий уровень маслобензостойкости благодаря присутствию боковых хлорметильных групп, однако низкотемпературные показатели этих материалов ниже. Особенностью резин из эпихлоргидриновых каучуков является сохранение гибкости при охлаждении практически до температуры хрупкости [3, 4].

Возможность сочетания в одном материале и морозостойкости и стойкости к действию топливных сред при использовании смеси рассматриваемых каучуков в литературных данных освещена мало.

Вышеизложенное предопределило цель настоящей работы, которая заключается в исследовании низкотемпературных свойств и стойкости к действию авиационного керосина эластомеров, полученных с использованием смесей каучуков на основе  $\alpha$ -циклических оксидов.

### Экспериментальная часть

В качестве базовых каучуков для разработки рецептур резин, максимально отвечающих комплексу предъявляемых требований, был выбран СКПО, представляющий собой сополимер эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира, а также эпихлоргидриновый каучук марки Hydrin T3000 [8], получаемый сополимеризацией этиленоксида, эпихлоргидрина и аллилглицидилового эфира.

Объектами исследований являлись непластифицированные вулканизаты на основе индивидуальных СКПО и Hydrin T3000, а также их смесей в соотношениях 1:3 и 1:1, соответственно. Для наполнения использовали комбина-

цию активного П324 (50 масс. ч.) и малоактивного П803 (20 масс. ч.) типов технического углерода. Вулканизующая группа включала 1,5 масс. ч. серы, комбинацию ускорителей альтакса (1,5 масс. ч.) и тиурама Д (1,5 масс. ч.). Для активации процесса вулканизации в состав резины вводили комбинацию оксида цинка (5,0 масс. ч.) и оксида магния (3,0 масс. ч.) и 2 масс. ч. стеарина. Дозировки всех ингредиентов рассчитывались на 100 масс. ч. каучука.

Температуру стеклования эластомеров ( $T_c$ ) оценивали методом динамического механического анализа (DMA) на приборе Netzsch DMA 242C. Физико-механические свойства образцов определяли на разрывной машине Zwick 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75. Также проводили измерение твердости (ГОСТ 263-75), оценку стойкости полученных материалов к действию авиационного керосина марки ТС-1 по ГОСТ 9.030-74, определение морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия (ГОСТ 13808-79).

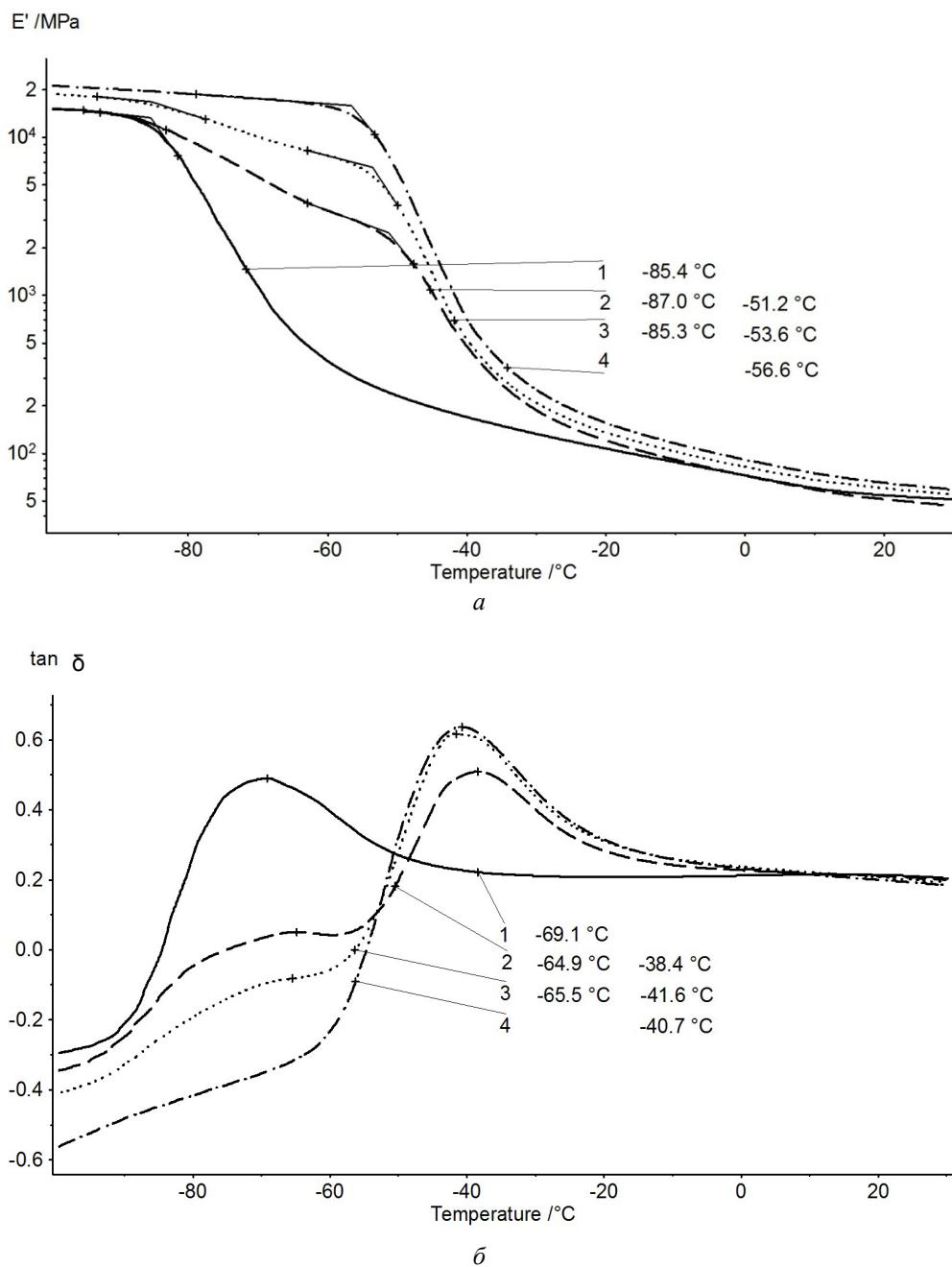
### Обсуждение результатов

Одной из главных задач данной работы являлось исследование влияния природы и соотношения каучуков на свойства получаемых материалов при низких температурах. Температуры стеклования вулканизатов, выявленные методом DMA, представлены на рисунке, а, б.

Полученные данные демонстрируют, что температуры стеклования резин лежат в диапазоне от минус 51,2 °С до минус 87,0 °С по данным динамического модуля упругости, и от минус 38,4 °С до минус 69,1 °С по данным тангенса угла механических потерь.

Образцы на основе комбинации каучуков имеют два участка, соответствующие процессу стеклования индивидуальных компонентов, что позволяет говорить об ограниченной термодинамической совместимости пропиленоксидного и эпихлоргидринового каучуками и существовании в материале двух частично совместимых фаз.

Одной из ключевых характеристик для оценки работоспособности эластомеров при низких температурах является коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия. Результаты определения данного показателя представлены в табл. 1.



Температурные зависимости динамического модуля упругости (а) и тангенса угла механических потерь (б) для эластомерных материалов на основе:  
 1 – СКПО; 2 – смеси СКПО/ Hydrin T3000 в соотношении 1:3;  
 3 – смеси СКПО/ Hydrin T3000 в соотношении 1:1; 4 – Hydrin T3000

Таблица 1

Значения коэффициентов морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия

Образец	Температура испытания, °C	Коэффициент морозостойкости, $K_b$
СКПО	-50	0,62
	-60	0,31
Hydrin T3000	-40	0,40
СКПО/ Hydrin T3000 25/75	-50	0,40
СКПО/ Hydrin T3000 50/50	-50	0,28

Из табл. 1 следует, что наилучшие значения коэффициента морозостойкости предсказуемо демонстрирует резина на основе СКПО. Образец на основе индивидуального каучука (Hydrin T3000) не обладает достаточной морозостойкостью и корректно определить значение  $K_b$  удалось лишь при температуре минус 40 °C. Если сравнивать значения коэффициента морозостойкости при минус 50 °C, то предпочтение имеет эластомерный материал, полученный на основе комбинации СКПО/ Hydrin T3000, взятых в мас-

сомом соотношении 1:3. Данному материалу присущи достаточно хорошие физико-механические свойства и стойкость к действию авиационного керосина (табл. 2), что свидетельствует о перспективности его практического применения.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, физико-механические характеристики и степень набухания образцов в авиационном керосине марки ТС-1 коррелируют с содержанием в эластомерном материале полярного эпихлоргидринового каучука.

Результаты физико-механических испытаний и оценки топливостойкости резин

Показатель	Образец на основе СКПО	Образец на основе смеси СКПО/ Hydrin T3000 в соотношении 50/50	Образец на основе смеси СКПО/ Hydrin T3000 в соотношении 25/75	Образец на основе Hydrin T3000
Условная прочность при растяжении, МПа	11,5	14,3	16,5	18,5
Относительное удлинение при разрыве, %	206	233	206	200
Твердость, ед. Шор А	86	86	87	88
Изменение массы образцов при экспозиции (168 часов при T=20 °C) в авиационном керосине, %	38,5	19,0	8,8	2,5

Полученные образцы даже в отсутствии пластификаторов обладают достаточно высоким уровнем морозостойкости. Это выражается в достижении значения  $K_b = 0,4$  при минус 50 °C при критическом значении для герметичного уплотнительного соединения, равном 0,2 [9].

Таким образом, анализ полученных результатов свидетельствует о том, что разработанные морозостойкие эластомерные материалы на основе комбинаций пропиленоксидного каучука с терполимером эпихлоргидрина, этиленоксида и аллилглицидилового эфира характеризуются балансом морозостойкости и устойчивости к действию авиационного керосина, а также удовлетворительными упруго-прочностными показателями, что обуславливает возможность их применения в условиях одновременного воздействия низких температур и нефтепродуктов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / А. М. Чайкун [и др.] // Труды ВИАМ. – 2013. – № 12. – С. 370–374.
2. Петрова, Н. Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата // Каучук и резина. – 2005. – № 6. – С. 27–29.
3. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты ; под ред. С. В. Резниченко, Ю. Д. Морозова. – Москва: Техинформ, 2012. – 648 с.

4. Handbook of Specialty Elastomers / Edited by Robert C. Klingender. – USA: CRC Press, 2008. – 558 p.

5. Портнягина, В. В. Разработка уплотнительных резин на основе морозостойких каучуков и ультрадисперсных наполнителей для техники Севера : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Портнягина В. В. – Москва, 2010. – 176 с.

6. Пат. 2502759 РФ, МПК С 08 L 71/02. Износостойкая резина на основе пропиленоксидного каучука и ультрадисперсного политетрафторэтилена / Петрова Н. Н., Портнягина В. В. ; заявл. 11.05.2012 ; опубл. 20.09.2013 ; Бюл. № 26.

7. Пат. 2493183 РФ, МПК С 08 L 71/02. Морозостойкая резина на основе пропиленоксидного каучука и природных бентонитов / Петрова Н. Н., Портнягина В. В. ; заявл. 11.05.2012 ; опубл. 20.11.2013 ; Бюл. № 32.

8. Polyepichlorohydrin (ECO) Elastomers [ Electronic resource ] / Zeon Chemicals L. P. – 2013. – Mode of access: <http://www.zeonchemicals.com/Hydrin>

9. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 2. Резины и резинотехнические изделия ; под ред. С. В. Резниченко, Ю. Д. Морозова. – Москва: Техинформ, 2012. – 648 с.

#### REFERENCES

1. Особенности морозостойких резин на основе различных каучуков / Чайкун А.М. [и др.] // Труды VIAM. – 2013. – № 12. – С. 370 – 374.
2. Петрова Н.Н. Особенности создания резин уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата // Каучук и резина. – 2005. – № 6. – С. 27 – 29.
3. Большой справочник резинщика. В 2 ч. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты ; под ред. С. В. Резниченко, Ю. Д. Морозова. – Москва: Техинформ, 2012. – 648 с.
4. Handbook of Specialty Elastomers / Edited by Robert C. Klingender. – USA: CRC Press, 2008. – 558 p.

5. Portnyagina, V. V. Razrabotka uplotnitel'nyh rezin na osnove morozostojkikh kauchukov i ul'tradispersnyh napolnitej dlya tekhniki Severa : avtoref. dissertacii kand. tekhn. nauk : 05.17.06 / Portnyagina V. V. – Moskva, 2010. – 176 s.
6. Pat. 2502759 RF, MPK C 08 L 71/02. Iznosostojkaya rezina na osnove propilenoksidnogo kauchuka i ul'tradispersnogo politetraftorehtilena / N. N. Petrova, V. V. Portnyagina. – Zayavl. 11.05.2012 ; opubl. 20.09.2013 ; Byul. № 26.
7. Pat. 2493183 RF, MPK C 08 L 71/02. Morozostojkaya rezina na osnove propilenoksidnogo kauchuka i prirodnyh bentonitov / N. N. Petrova, V. V. Portnyagina. – Zayavl. 11.05.2012 ; opubl. 20.11.2013 ; Byul. № 32.
8. Polyepichlorohydrin (ECO) Elastomers [ Electronic ressource ] / Zeon Chemicals L. P. – 2013. – Mode of access: <http://www.zeonchemicals.com/Hydrin>
9. Bol'shoj spravochnik rezinshchika. V 2 ch. CH. 2. Reziny i rezinotekhnicheskie izdeliya ; pod red. S. V. Reznichenko, YU. D. Morozova. – Moskvayu: Tekhinform, 2012. – 648 s.

**I. M. Gres, D. V. Demidov, D. S. Vostrikov, D. O. Gusev, V. V. Kovalenko, S. V. Ustinova**

**INVESTIGATION OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES  
AND AVIATION FUEL RESISTANCE OF ELASTOMERS BASED  
ON PROPYLENOXIDE AND EPICHLOROHYDRINE RUBBERS**

**Volgograd State Technical University**

Frost and aviation kerosene resistant elastomers based on the mixture of propylenoxide and epichlorohydrine rubbers have been developed. The materials have a coefficient of low temperature resistance according to elastic rebound after compression equal to 0,4 at 50 °C, tensile strength 16 MPa, and maximum swelling degree in aviation fuel is about 9%. This allows using these rubbers at low temperatures in the presence of fuel.

**Keywords:** frost resistance, aviation fuel resistance, glass transition temperature, epichlorohydrine rubber, propylenoxide rubber.

УДК 678.7-13:544.722.132

**M. D. Le, P. O. Белухина, O. O. Белухина, B. B. Климов,  
E. B. Брюзгин, A. B. Навроцкий, I. A. Новаков**

**МОДИФИКАЦИЯ ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ  
СОПОЛИМЕРАМИ (ФТОР)АЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ\***

**Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: bryuzgin\_e@mail.ru

Предлагается подход для модификации поверхности хлопчатобумажной ткани сополимерами глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, позволяющих придать ткани гидрофобные свойства с достижением контактных углов до 165° и снижением водопоглощения до 24 %. Гидрофобные покрытия обладают высокой стабильностью к действию водных сред, многократным стиркам и абразивному воздействию.

**Ключевые слова:** хлопчатобумажная ткань, супергидрофобность, сополимеры глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, стабильность гидрофобных свойств.

**Введение**

Тканые материалы на основе природных и синтетических полимеров активно используются в самых разных сферах жизнедеятельности человека. Среди них хлопчатобумажная ткань (ХБТ) занимает одно из центральных мест благодаря комплексу уникальных свойств: пористость, воздухопроницаемость, мягкость и комфортность носки, возобновляемость сырья, биоразлагаемость. Придание ХБТ водоотталкивающих свойств позволит расширить области ее применения, например, создать самоочищающиеся и фильтрующие материалы с низ-

ким водопоглощением [1–5]. Несмотря на широкие перспективы использования подобных материалов, основным лимитирующим фактором их применения является низкая устойчивость гидрофобных свойств покрытий к длительным контактам с водой и органическими жидкостями вследствие физических и химических взаимодействий между растворителем и модифицированной поверхностью, а также к абразивному воздействию [6–9].

Традиционно в качестве гидрофобизующих агентов используются силаны с длинными алкильными или фторалкильными радикалами

© Ле М. Д., Белухина П. О., Белухина О. О., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2017.

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-00717, и стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1757.2016.1.

и высшие жирные кислоты в композиции с наночастицами оксидов кремния, титана, алюминия для придания многоразмерной шероховатости модифицируемой поверхности [10–12]. В предыдущих работах [13–16] нами показано, что альтернативой названным соединениям могут служить сополимеры алкил-, фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата (ГМА). В данной работе предлагается модификация поверхности ХБТ сополимерами ГМА и фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием фтора. При этом необходимо изучить влияние состава сополимера фторалкилметакрилатов и ГМА на стабильность супергидрофобного состояния покрытий к ряду физико-химических воздействий в сравнении со свойствами сополимеров алкилметакрилатов и ГМА.

Таким образом, целью данной работы является исследование стабильности гидрофобных свойств покрытий на основе сополимеров (фтор)алкилметакрилатов и глицидилметакрилата на поверхности ХБТ к длительным контактам с водными агрессивными средами и абразивному воздействию.

### Экспериментальная часть

#### Материалы и реактивы

В работе использовались следующие материалы и реактивы: хлопчатобумажная ткань в виде образцов размером 40×10 мм, состоящая из нитей диаметром  $200\pm10$  мкм и волокон диаметром  $20\pm5$  мкм; метилэтилкетон (МЭК); метанол; диэтиловый эфир; ацетон; гексан; перхлорэтилен; дистиллированная вода; глицидилметакрилат (ГМА), 97 %; лаурилметакрилат (ЛМА), 97 %; азобisisобутиронитрил (ДАК), 98 %; фирмы «Aldrich»; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТФЭМ); 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГФИМ). ГМА перед использованием пегоняли под вакуумом при 50 °C.

#### Синтез сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов

Синтез сополимера поли(ГМА-со-ЛМА) и модификация ХБТ полученным сополимером проводились согласно описанной ранее методике [14]. Методика синтеза сополимеров поли(ГМА-со-ТФЭМ), поли(ГМА-со-ГФИМ) и модификация ХБТ полученными сополимерами аналогичны сополимеру поли(ГМА-со-ЛМА).

### Методы исследования

Состав синтезированных полимеров исследовали на CHNOS-элементном анализаторе фирмы Vario EL Cube методом «2 мг 70с» [14].

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель проникающей хроматографии на установке «Shimadzu» (Япония) [14].

Методики исследования динамики контактного угла капли воды на поверхности ХБТ и изучения стабильности контактного угла при погружении образцов в воду описаны в работе [14].

Водопоглощение ХБТ определяли по ГОСТ 3816-81 при погружении исходных и модифицированных образцов в воду в течение 1 часа. Паропроницаемость определяли согласно методике [15].

Исследование устойчивости модифицированных образцов к стирке определяли по ГОСТ 30157.1-95. Для этого готовили раствор 1,2 г стирального порошка в 400 мл дистиллированной воды. Затем нагревали полученный раствор до 40 °C и при постоянном перемешивании погружали в него модифицированные образцы ХБТ на 10 минут. Далее образцы трижды полоскали в дистиллированной воде и сушили при комнатной температуре. Данная последовательность действий принималась за один цикл. Измеряли краевые углы смачивания после каждого пяти циклов стирки.

Оценку абразивостойкости полимерных покрытий на поверхности ХБТ проводили по ранее описанной методике [16], однако измерение углов смачивания проводили с шагом в 10 циклов механического воздействия.

### Обсуждение результатов

Состав и молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов определены методами элементного анализа и гель проникающей хроматографии (табл. 1). Сополимеры характеризуются невысокими молекулярными массами порядка  $10^4$  и молекулярно-массовым распределением, как правило, не превышающим 2, что дает возможность изучить зависимость гидрофобных свойств покрытий от состава сополимеров.

Таблица 1

**Состав и молекулярно-массовые характеристики сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов**

Полимер	Мольное соотношение		$M_n * 10^{-3}$	$M_w * 10^{-3}$	$M_w/M_n$
	Теор.	Эксп.			
ПГМА			36,4	65	1,7
Поли(ГМА-со-ЛМА)	2,3÷1	2,2÷1	64,4	117,6	1,8
Поли(ГМА-со-ТФЭМ)	2:1	1,9÷1	27,3	46,0	1,7
	1:1	1÷1,3	53,9	94,4	1,8
Поли(ГМА-со-ГФИМ)	2:1	2,0÷1	39,4	75,1	1,9
	1:1	1÷1,2	31,0	73,0	2,4

Из табл. 2 видно, что при увеличении концентрации модифицирующих растворов сополимеров от 0,5 до 1,5 % наблюдается значительное увеличение привеса сополимера на поверхности ХБТ в 7–9 раз. При использовании концентрации 3 % привес полимера незначительно увеличивается в сравнении с концентрацией 1,5 %.

Это может означать, что при концентрации 3 % достигается насыщение поверхности волокон сополимером, и дальнейшее увеличение концентрации раствора нецелесообразно. Следует отметить, что дальнейшие эксперименты проводятся на образцах ХБТ, модифицированных 3 % растворами сополимеров.

Таблица 2

**Массовые привесы и начальные контактные углы ХБТ после закрепления сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов**

Сополимер	Соотношение мономеров	Конц. раствора сополимера (масс.)	Привес образца, % (масс.)	Контактный угол, °
ПГМА	–	3,0	2,33	–
Поли(ГМА-со-ТФЭМ)	1:1,3	0,5	0,24	160±2
		1,5	1,72	163±2
		3,0	1,81	165±2
	1,9:1	0,5	0,19	161±2
		1,5	1,70	162±2
		3,0	1,78	163±2
Поли(ГМА-со-ГФИМ)	2,0:1	0,5	0,18	160±2
		1,5	1,73	162±2
		3,0	1,80	165±2
	1:1,2	0,5	0,17	160±2
		1,5	1,68	163±2
		3,0	1,79	165±2
Поли(ГМА-со-ЛМА)	2,2÷1	0,5	0,18	155±2
		1,5	1,72	160±3
		3,0	1,88	165±2

Модификация поверхности ХБТ сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов позволяет придать материалу супергидрофобные свойства с достижением начальных углов смачивания до 165° (табл. 2).

Исследование зависимости угла смачива-

ния от времени контакта капли воды и покрытия на поверхности модифицированной ХБТ в насыщенных условиях (рис. 1) показывает, что полимерные покрытия демонстрируют устойчивость супергидрофобных свойств, при этом сополимер ГМА и ЛМА проявляет луч-

шую стабильность значений контактного угла в сравнении с образцами, модифицированными сополимерами фторалкилметакрилатов. Необходимо отметить, что при увеличении со-

держания (фтор)алкилметакрилатов ТФЭМ и ГФИМ в составе сополимеров стабильность гидрофобных свойств покрытий также повышается.

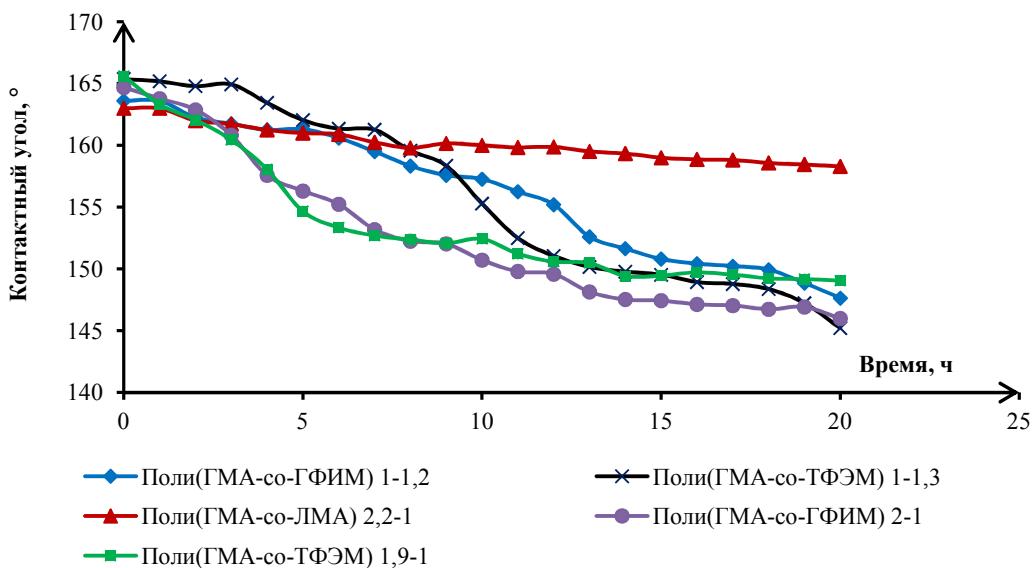


Рис. 1. Зависимость углов смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов, в условиях насыщенного пара

Из данных исследования зависимости контактного угла от времени погружения модифицированной ХБТ в воду видно, что полученные гидрофобные покрытия устойчивы к длительным контактам с водной средой (рис. 2). Спустя

168 часов выдержки в воде образцы сохраняют супергидрофобные свойства – контактные углы для всех рассматриваемых покрытий лежат в интервале 150–155°.

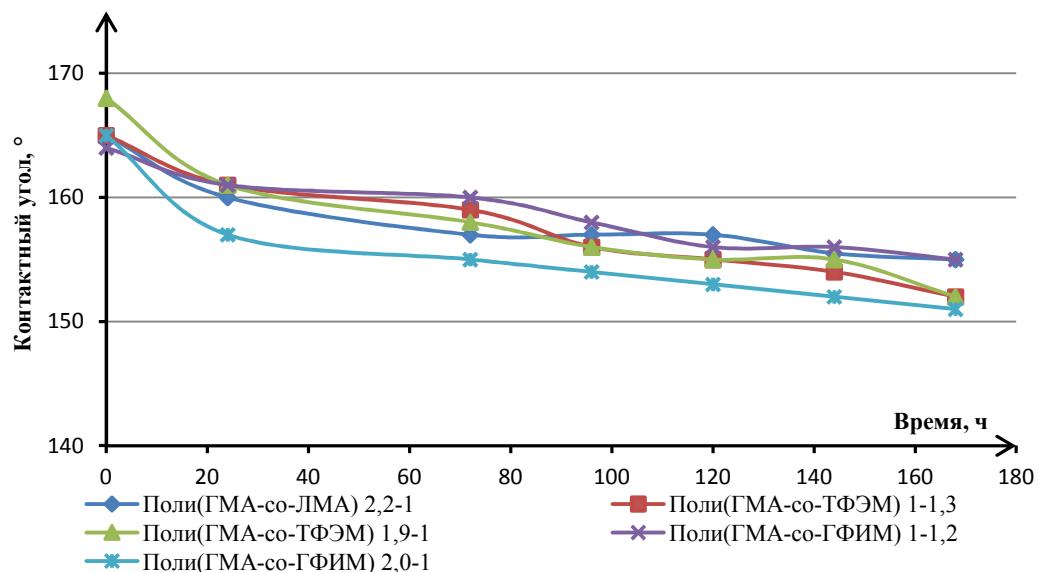


Рис. 2. Изменение углов смачивания на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов, от времени выдержки в воде

Из табл. 2 видно, что водопоглощение ХБТ, измеренное по ГОСТ 3816-81, в результате модификации сополимерами ГМА и (фтор)алкил-

метакрилатов уменьшается в 2–2,5 раза по сравнению с исходной тканью, для которой водопоглощение составило 57 %. Полученные ре-

зультаты свидетельствуют об образовании на поверхности волокон сплошной гидрофобной полимерной пленки, предотвращающей впитывание влаги тканью. Необходимо отметить, что при модификации ткани гомополимером полигиМА водопоглощение снижается лишь до 48,6 %, что подтверждает, что основной вклад в водоотталкивающую функцию покрытия вносит (фтор)алкилметакрилатный сомономер.

При модификации ХБТ макромолекулы гидрофобизатора могут закрепляться не только на поверхности волокон, но и заполнять межволоконное пространство. Паропроницаемость ХБТ является важным эксплуатационным свойством, без сохранения которого невозможно использовать модифицированную ткань для создания защитной одежды. Эксперимент определения паропроницаемости проводился при температуре 25 °С. Результаты исследования (рис. 3) показывают, что модифицированная

ткань хорошо сохраняет паропроницаемость. На изображениях, полученных методом СЭМ, (рис. 4) также видно, что в результате модификации привитые полимеры не заполняют межволоконное пространство ХБТ.

Таблица 3

Водопоглощение ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов

Сополимер	Мольное соотношение мономеров	Водопоглощение, % (масс.)
Исходная ткань	–	57,0
Поли-ГМА	–	48,6
Поли(ГМА-со-ЛМА)	2,2÷1	26,3
Поли(ГМА-со-ГФИМ)	1÷1,2	24,2
	2,0÷1	30,5
Поли(ГМА-со-ТФЭМ)	1÷1,3	24,4
	1,9÷1	34,2

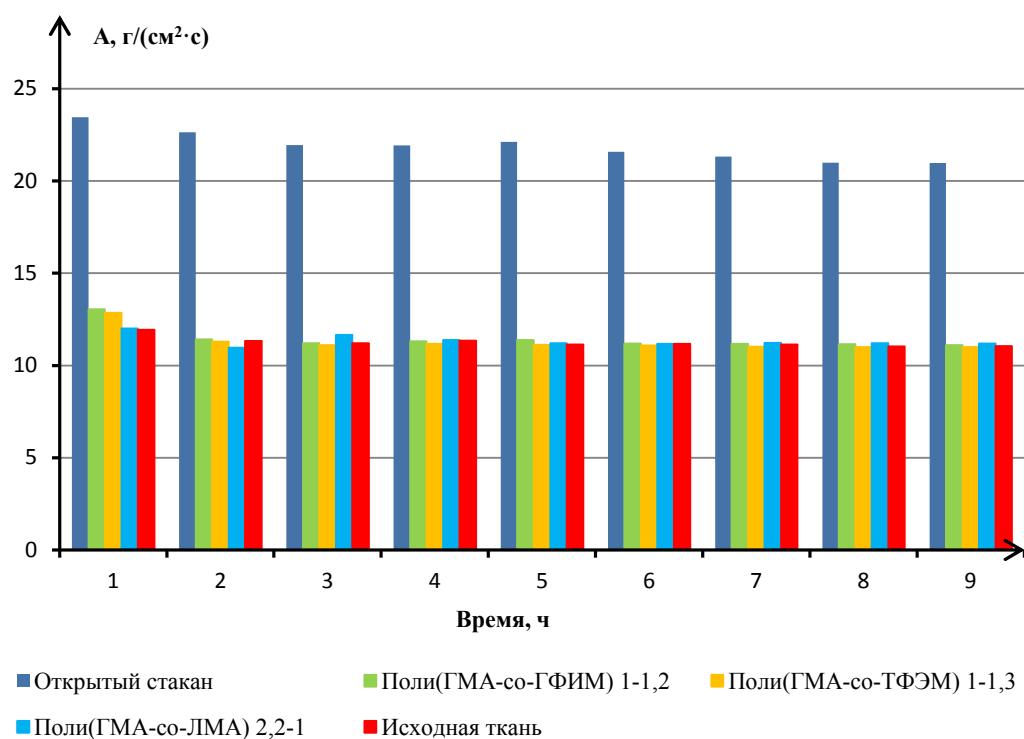


Рис. 3. Паропроницаемость (A) исходной хлопчатобумажной ткани и модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов в сравнении с открытым стаканом

В ходе исследования устойчивости покрытий на поверхности ХБТ к стирке в растворе стирального порошка по ГОСТ-30157.1-95 определено, что супергидрофобные свойства сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов сохраняются после более 30 циклов стирки (рис. 5). На основании проведенного экспери-

мента можно сделать вывод, что устойчивость сополимеров на поверхности ХБТ к действию стирального средства обеспечивается благодаря химическому взаимодействию между гидроксильными группами целлюлозы и эпоксидными группами ГМА в процессе модификации.

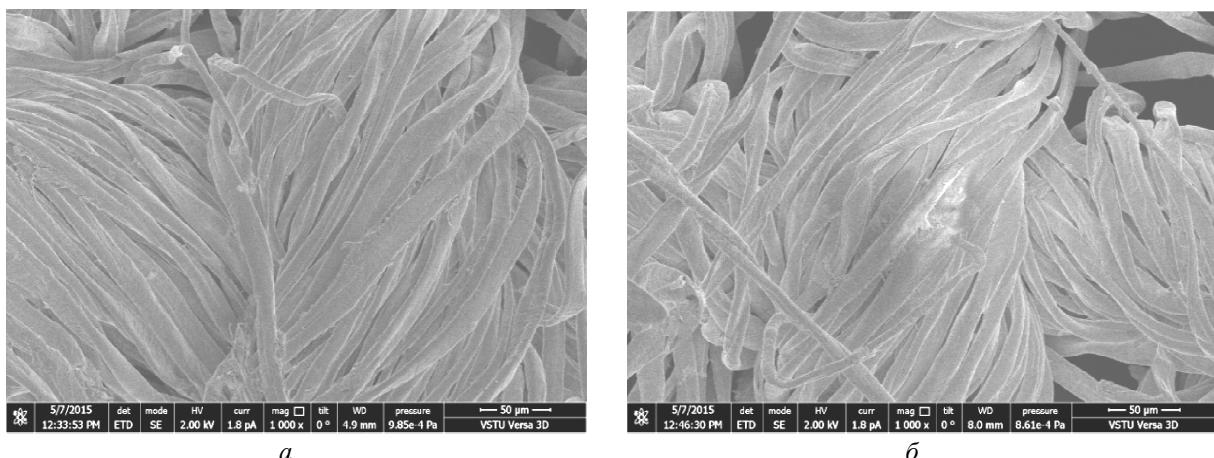


Рис. 4. СЭМ-изображения ХБТ:  
 а – исходной (х1000); б – модифицированной сополимером поли(ГМА-со-ЛМА) (х1000)

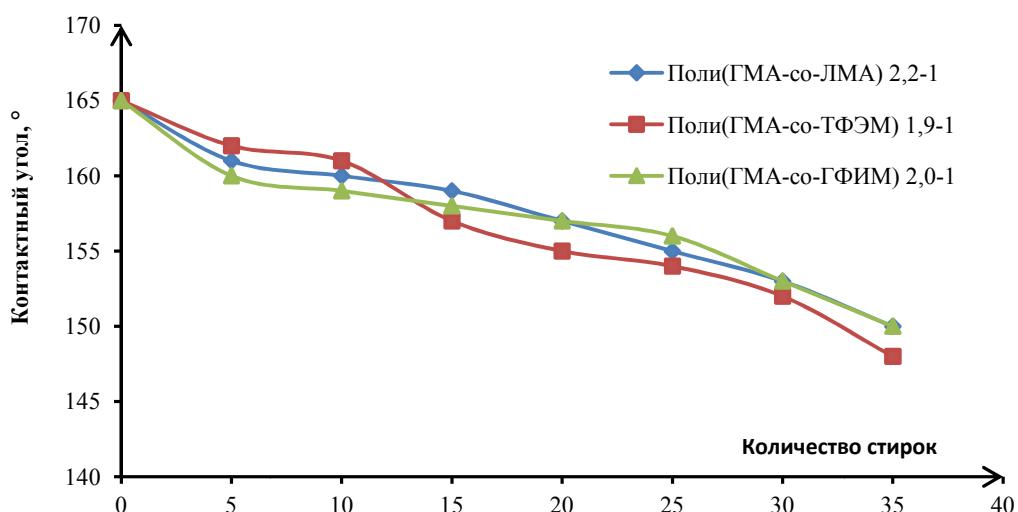


Рис. 5. Изменение углов смачивания на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов, от количества циклов стирки (по ГОСТ-30157.1-95)

Стойкость супергидрофобных полимерных покрытий к механическим воздействиям представляется весьма актуальной с точки зрения времени эксплуатации таких материалов. Методы изучения устойчивости полимерных покрытий к механическому воздействию основаны на явлениях трения или скольжения твердого материала по исследуемой поверхности [17].

Из рис. 6 следует, что гидрофобные покрытия на основе сополимеров (фтор)алкилметакрилатов демонстрируют большую устойчивость к механическим воздействиям в сравнении с сополимером лаурилметакрилата. После 80 циклов абразивного воздействия поверхность ХБТ, модифицированная сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов, сохранила супергидрофобные свойства – контактные углы лежали в ин-

тервале 150–152°. Наличие (фтор)алкильных групп в составе сополимеров позволяет не только уменьшить свободную энергию поверхности, приводящую к снижению смачиваемости материала, но и снизить коэффициент трения [18]. Это обеспечивает увеличение устойчивости поверхности ХБТ (рис. 6), модифицированной сополимерами на основе (фтор)алкилметакрилатов, к механическому абразивному воздействию.

В ходе изучения морфологии поверхности ХБТ, модифицированной сополимером поли(ГМА-со-ЛМА), (рис. 7) обнаружено, что в результате абразивного воздействия разрушается полимерное покрытие и изменяется структура волокон, вследствие чего на поверхности материала появляются дефекты, приводящие к уменьшению углов смачивания.

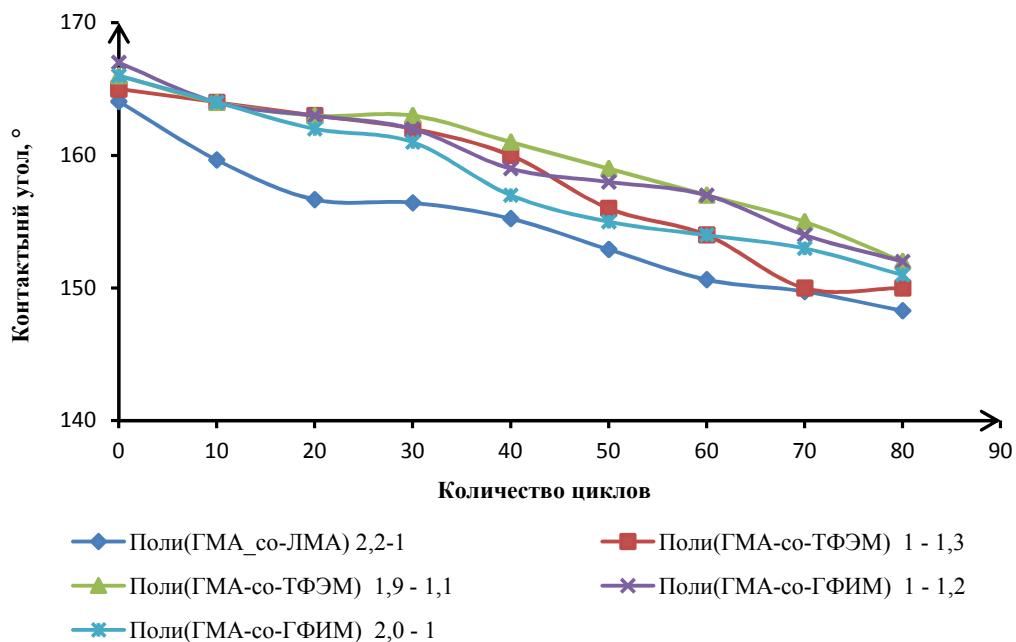


Рис. 6. Изменение углов смачивания на поверхности ХБТ, модифицированной сополимерами ГМА и (фтор)алкилметакрилатов, от количества циклов абразивного воздействия

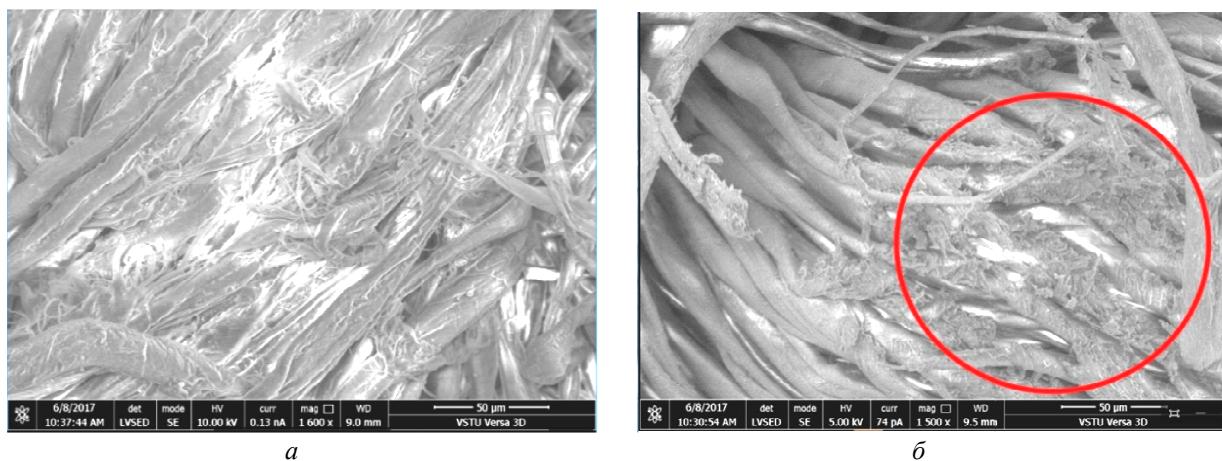


Рис. 7. СЭМ-изображения поверхности ХБТ:  
а – модифицированной сополимером поли(ГМА-со-ЛМА) (x1600); б – модифицированной сополимером поли(ГМА-со-ЛМА) после 80 циклов абразивного действия (x1500)

### Заключение

Модификация поверхности ХБТ сополимерами глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов позволяет получить супергидрофобные покрытия на поверхности материала с достижением контактных углов до  $165^\circ$  и снижением водопоглощения материала до 24 %. Получаемые покрытия обладают стойкостью к длительным контактам с водными средами, многократным стиркам по ГОСТ-30157.1-95, механическим воздействиям с сохранением супергидрофобных свойств. Углы смачивания и устойчивость гидрофобных покрытий к водным агрессивным средам увеличиваются с повышением концентрации модифицирующего раствора сополимера и содержания (фтор)алкилметакрилатных звеньев в составе сополимера.

Ввиду вероятного снижения коэффициента трения гидрофобные покрытия на основе (фтор)алкилметакрилатных сополимеров более стабильны к абразивному воздействию по сравнению с сополимерами алкилметакрилатов.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – С. 619–638.

2. Bhushan, B. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction / B. Bhushan, Y. Jung // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V.56 - P.1–108.
3. Simpson, J.T. Method of making superhydrophobic/superoleophilic paints, epoxies, and composites US Patent 20140090578 (Filed February 1, 2013, pub Apr 3, 2014 ORNL)
4. Cervin, N.T. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids / N. T. Cervin et al. // *Cellulose*. – 2012. – Vol. 19, I. 2. – pp. 401–410.
5. Daxiong, W. Continuous Oil/Water Separation with Surface Modified Sponge for Oil Spills Cleanup / Daxiong Wu et al. // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 53514-53519.
6. Cui, Z. Facile dip-coating process for preparing highly durable superhydrophobic surface with multi-scale structures on paint films / Z. Cui et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2009. - V. 337. - P. 531–537.
7. Abdesalam, M. E. Superhydrophobic fluoropolymer-modified copper surface via surface graft polymerisation for corrosion protection / M.E. Abdesalam, P. N. Bartlett, T. Kelf // *Langmuir*. - 2005. - V. 21. - P. 1753–1757.
8. Boinovich, L.B. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water / L. Boinovich et al. // *ACS Appl Mater Interfaces*. - 2010. - Vol. 2. - P. 1754–1758.
9. Choi, W. modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces / W. Choi et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2008. - V. 105. - P. 18200 –18205.
10. Debasis, D. Superhydrophobic ZnAl double hydroxide nanostructures and ZnO films on Al and glass substrates / D. Debasis, D.K. Sarkar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 185. – P. 195–201.
11. Yang, H. Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymer silica hybrid/ H. Yang et al. // *Applied Surface Science*. – 2016. –Vol. 388. – P. 268–273.
12. Zhang, J. Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension / J. Zhang et al. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. – P. 1105–1108.
13. Брюзгин, Е.В. Influence of the structure of glycidyl methacrylate copolymers on the hydrophobic properties of cellulose materials / Е.В. Брюзгин [и др.]. // *Advanced Materials Research*. - 2015. - Vol. 1098. - C. 98-103.
14. Брюзгин, Е. В. Исследование устойчивости гидрофобных свойств привитых полимерных покрытий на поверхности целлюлозных материалов / Е. В. Брюзгин [и др.] // Клей. Герметики. Технологии. – 2016. – № 5. – С. 27–31.
15. Брюзгин, Е. В. Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface / E. В. Брюзгин [и др.] // *Surface Innovations*. – 2017. – Vol. 5, I. 3. – P. 147–153.
16. Климов, В. В. Исследование устойчивости супергидрофобных свойств поверхности алюминия, модифицированной сополимерами фторалкилметакрилатов / В. В. Климов [и др.] // *Известия ВолгГТУ : научный журнал* № 3 (198) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2017. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 82–88.
17. Jing-Hui, Z. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies / Z. Jing-Hui [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 392. – P. 286–296.
18. Kuzharov, A.S. Polytetrafluoroethylene fiber-based composite antifriction coatings / A.S. Kuzharov // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – Vol. 32, I. 5. – P. 763–773.
1. Boinovich, L.B. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications / L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – V. 77, N. 7. – p. 583-600.
2. Bhushan, B. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction / B. Bhushan, Y. Jung // *Progress in Materials Science*. – 2011. – V.56 - P.1–108.
3. Simpson, J.T. Method of making superhydrophobic/superoleophilic paints, epoxies, and composites US Patent 20140090578 (Filed February 1, 2013, pub Apr 3, 2014 ORNL)
4. Cervin, N.T. Ultra porous nanocellulose aerogels as separation medium for mixtures of oil/water liquids / N. T. Cervin et al. // *Cellulose*. – 2012. – Vol. 19, I. 2. – pp. 401–410.
5. Daxiong, W. Continuous Oil/Water Separation with Surface Modified Sponge for Oil Spills Cleanup / Daxiong Wu et al. // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 53514-53519.
6. Cui, Z. Facile dip-coating process for preparing highly durable superhydrophobic surface with multi-scale structures on paint films / Z. Cui et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2009. - V. 337. - P. 531–537.
7. Abdesalam, M. E. Superhydrophobic fluoropolymer-modified copper surface via surface graft polymerisation for corrosion protection / M.E. Abdesalam, P. N. Bartlett, T. Kelf // *Langmuir*. - 2005. - V. 21. - P. 1753–1757.
8. Boinovich, L.B. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water / L. Boinovich et al. // *ACS Appl Mater Interfaces*. - 2010. - Vol. 2. - P. 1754–1758.
9. Choi, W. modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces / W. Choi et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2008. - V. 105. - P. 18200 –18205.
10. Debasis, D. Superhydrophobic ZnAl double hydroxide nanostructures and ZnO films on Al and glass substrates / D. Debasis, D.K. Sarkar // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 185. – P. 195–201.
11. Yang, H. Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymer silica hybrid/ H. Yang et al. // *Applied Surface Science*. – 2016. –Vol. 388. – P. 268–273.
12. Zhang, J. Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension / J. Zhang et al. // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. – P. 1105–1108.
13. Bryuzgin, E.V. Influence of the structure of glycidyl methacrylate copolymers on the hydrophobic properties of cellulose materials / E.V. Bryuzgin et al. // *Advanced Materials Research*. - 2015. - Vol. 1098. - C. 98-103.
14. Bryuzgin, E.V. An investigation of the hydrophobic property stability of grafted polymeric coatings on a cellulose material surface / E.V. Bryuzgin et al. // *Polymer Science Series D*. – 2016. –V. 9, N. 4. – p. 364-367.
15. Bryuzgin, E.V. Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface / E.V. Bryuzgin et al. // *Surface Innovations*. – 2017. – Vol. 5, I. 3. – P. 147-153.
16. Klimov, V.V. Issledovaniye ustoychivosti supergidrofobnykh svoystv poverkhnosti alyuminiya, modifitsirovannoy sopolimerami ftoralkilmetakrilatov / V.V. Klimov [i dr.] // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov*. - 2017. - № 3 (198). - S. 82-88.
17. Jing-Hui, Z. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies / Z. Jing-Hui [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – V. 392. – P. 286–296.
18. Kuzharov, A.S. Polytetrafluoroethylene fiber-based composite antifriction coatings / A.S. Kuzharov // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – Vol. 32, I. 5. – P. 763–773.

## REFERENCES

*M. D. Le, P. O. Belukhina, O. O. Belukhina, V. V. Klimov,  
E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotskiy, I. A. Novakov*

**MODIFICATION OF COTTON FABRIC BY (FLUORO)ALKYL METHACRYLATES  
COPOLYMERS FOR OBTAINING OF SUPERHYDROPHOBIC COATINGS**

**Volgograd State Technical University**

**Abstracts.** The way for achievement of hydrophobic properties with contact angles up to 165° on the surface of cotton fabric and decrease of water absorption to 24% by using of copolymers of glycidyl methacrylate and (fluoro)alkyl methacrylates was proposed. The hydrophobic coatings have high stability to contacts with aqueous media, multiple washing and abrasive impact.

**Keywords:** cotton fabric, superhydrophobicity, copolymers of glycidyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates, stability of superhydrophobic properties.

УДК 66.081.32

**В. Ф. Каблов, И. Н. Хлобжева, Н. А. Соколова, А. С. Антропова, М. А. Дейнекин**

**ВЛИЯНИЕ ПИРОЛИЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

**Волжский политехнический институт (филиал)**

**ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»**

E-mail: innanic.i@yandex.ru

В настоящей статье представлены результаты исследований использования стеблей тростника Южного, модифицированного физическими методами, в качестве сорбционного материала для очистки водных поверхностей от различных видов загрязнителей. Определены основные параметры физической модификации. В результате исследований, определены свойства модифицированных образцов: водопоглощение, нефтепоглощение, флотационная способность, насыпная плотность, сорбционная активность по йоду и адсорбционная способность образцов в водной среде. Выявлены зависимости данных показателей от методов физической модификации.

**Ключевые слова:** модификация, пиролиз, целлюлоза, сорбенты, тростник

Разработка новых сорбентов на основе целлюлозосодержащих материалов, а также совершенствование методов их модификации является важной задачей защиты окружающей среды в химической технологии. Традиционно для удаления нефтяных загрязнений с водной поверхности применяют сорбционные методы с использованием различных сорбционных материалов: природных, синтетических ионно-обменных, композиционных и др. Эффективность сорбента и характер процесса поглощения зависит от природы сорбционного материала, концентрации загрязняющих веществ, сопутствующих элементов.

Одними из эффективных поглотителей являются целлюлозосодержащие сорбенты из отходов агропромышленного производства или другого доступного природного сырья, предварительно обработанного различными модифицирующими реагентами. Большинство разработанных способов получения сорбентов заключаются в пропитке неорганических материалов

с высокой удельной поверхностью растворами кислот и щелочей, в результате чего получают комбинированные материалы с высоким содержанием модификатора в объеме носителя.

К основным недостаткам таких сорбентов можно отнести: использование агрессивных веществ в качестве модифицирующих добавок, большую трудоемкость технологии получения и неэффективное использование массы модификатора при сорбции нефтепродуктов.

В связи с этим актуальной является разработка эффективных целлюлозосодержащих сорбентов, отличающихся высокими сорбционными характеристиками, не требующих применения агрессивных веществ в качестве модифицирующих добавок, а также простотой их изготовления.

Цель исследования: разработка сорбционных материалов, в частности производство сорбентов на основе природных полимеров, которые могут применяться для очистки водной среды от нефтяных загрязнителей.

### Методика исследования

На основе анализа литературных источников было выявлено несколько наиболее распространенных методов физической модификации биополимеров. Широкое применение нашли такие способы модификации сырья как воздействие высоких и низких температур, измельчение. Так, в работе [3. С. 407] рассмотрены порошковые сорбционные материалы растительного сырья, которые после предварительной подготовки подвергались пиролизу в интервале температур 350...500 °C. Полученные композитные материалы на основе природных биополимеров являются эффективными поглотителями по отношению к широкому спектру загрязняющих веществ. Несмотря на все достоинства, одним из наиболее значимых недостатков является трудность работы с мелкодисперсными сорбентами.

Таким образом, после сорбции нефтепродуктов данный вид материалов сложно извлечь из среды, необходимо применение методов мембранных технологий.

В работе [1, с. 136] представлено несколько типов физической модификации целлюлозосодержащего сырья. Сначала проводили заморозку сорбента при температуре –18 °C в течение пяти суток с последующим нагревом при 200 °C в течение 2 ч. Авторы утверждают, что влияние низких и высоких температур на древесные опилки оказывает непосредственное влияние на их сорбционные характеристики и степень извлечения ионов тяжелых металлов в сравнении с немодифицированным материалом.

В патенте [2] рассмотрен способ получения композитных сорбентов на основе целлюлозных носителей. Измельченные стебли тростника южного карбонизируют при 450...500 °C в течение 10–15 минут с последующей обработкой раствором азотной кислоты. Однако данный способ требует использования агрессивных веществ, в результате модификации получают неоднородную активированную поверхность сорбционного материала.

### Экспериментальная часть

В качестве объекта исследований нами выбран тростник Южный, произрастающий на территории Волго-Ахтубинской поймы и являющийся растением-космополитом. Стебель данного растения характеризуется наличием порового пространства, что способствует удалению крупных молекул органических веществ и их соединений.

Исследовано получение сорбционного материала на основе сечки тростника Южного, подвергшегося физической модификации, а именно измельчению, воздействию высоких и низких температур.

#### Получение сорбента.

Тростник выкашивается в период физиологического покоя, (февраль–март), когда влажность стебля минимальная (6...12 %), что позволяет избежать такой энергоемкой операции, как сушка.

#### Методы модификации.

##### 1 способ. Измельчение.

После выкашивания стебли тростника южного подвергаются двойному механическому измельчению до частиц размером 5...10 мм на дробильном аппарате (мельница ножевая РМ 120). Такой способ активации сырья, позволяет сформировать высокоразвитую пористую структуру заданной дисперсности, которая обладает повышенной поглотительной способностью по всему объему сорбента.

##### 2 способ. Действие низких температур.

##### Замораживание сырья.

Измельченный тростник Южный погружали в воду температурой 20 °C до состояния полного водонасыщения с последующим высыпанием до абсолютно сухого состояния. В дальнейшем образцы подвергались быстрому замораживанию. Оттаивание сырья производилось постепенно с последующим удалением всей влаги самотеком.

##### 3 способ. Действие высоких температур. Пиролиз.

Измельченный тростник подвергался пиролизу в муфельной печи (МП СВОЛ-1,4,4,2,5,1,2/12,5) в течение 15 минут при заданном интервале температурного режима. По истечении времени термоактивации образцы извлекались из муфельной печи и помещались в эксикатор для охлаждения. Воздействие высоких температур на сечку тростника Южного оказывает влияние на протекание термоокислительной деструкции, которая, в свою очередь, приводит к разрыву межмолекулярных связей в биополимере с последующим образованием карбоксильных групп.

Полученные сорбенты были исследованы: на водопоглощение, нефтепоглощение, флотационную способность, насыпную плотность, а также на сорбционную активность по йоду и адсорбционную способность образцов в водной среде. Эти параметры позволяют охаракте-

ризовать сорбционные свойства предлагаемого материала.

Насыпную плотность образцов определяли следующим образом:

Мерный цилиндр емкостью 100 мл взвешивали на технических весах до второго знака. В цилиндр небольшими порциями помещались образцы с последующим легким постукиванием цилиндра о стол с целью уплотнения. После заполнения цилиндра, проводили повторное взвешивание. Насыпная плотность определялась по формуле:

$$\rho_n = \frac{m_1 - m_2}{V}, \quad (1)$$

где  $\rho_n$  – насыпная плотность,  $m_1$  и  $m_2$  – масса мерного цилиндра с образцом и без,  $V$  – объем цилиндра,  $\text{см}^3$ .

Флотационную способность образцов определяли по методу Ф. А. Каменщикова, согласно которой навеску сорбента определенного веса помещали в заполненную на половину водой коническую колбу емкостью 250 мл.

Водопоглощение (ВП) определяли по методике ТУ 214-10942238-03-95. Согласно которой по количеству воды, поглощенной и удерживаемой адсорбентом на протяжении 24 часов рассчитывали коэффициент водопоглощения ( $W$ ). Для этого использовали формулу (2):

$$W = \frac{M_1 - M}{M} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где  $M_1$  – вес образца после пребывания в воде, г;  $M$  – вес образцов до погружения в воду.

Впитывающую способность нефтепродуктов (нефтеемкость) определяли по ТУ 2164-001-74347883-2006.

Для определения нефтеемкости навеску сорбента массой 5...10 г помещали в фильтровальную воронку, снабженную перфорированной пластиной. Сливное отверстие из воронки закрыто. В воронку с сорбентом заливается нефтешлам. На воронку с сорбентом крепится пригруз и выдерживается в течении 5 минут.

После сорбционный материал извлекается и взвешивается.

Поглощающая способность рассчитывается по формуле:

$$A = \frac{P_t - P_o}{P_o}, \% \quad (3)$$

где  $P_t$  – вес сорбента после погружения в дизельное топливо, г;  $P_o$  – первоначальный вес сорбента, г;  $A$  – поглощающая способность.

Очистка поверхности воды от пленки нефти заключается в том, что разделение фаз происходит за счет избирательной смачиваемости капиллярной структуры на границе раздела трех фаз (дисперсная фаза – дисперсная среда – капиллярная структура).

Метод определения сорбционной активности по йоду (МРТУ № 6-16-1003-67). Навеску испытуемого сорбента помещают в колбу и заливают раствором HCl. Кипятят с обратным холодильником. Отмывают от избытка HCl горячей дистиллированной водой до остаточной концентрации ионов  $\text{Cl}^-$  и далее сушат при температуре 105...110 °C. Навеску образца помещают в колбу, добавляют раствора йода, закрывают пробкой и взвешивают 30 мин (или 15 мин непрерывно). Отбирают 10  $\text{cm}^3$  раствора из этой колбы и титруют 0,1 н раствором тиосульфата натрия с крахмалом в качестве индикатора. Одновременно определяют начальное содержание йода титрованием 10  $\text{cm}^3$  исходного раствора. Сорбционная активность определяется по формуле:

$$F = \frac{(V' - V'') \cdot 0,0127 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot G}, \quad (4)$$

где  $F$  – сорбционная активность по йоду;  $V'$  – объем  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  для исходного раствора йода,  $\text{см}^3$ ;  $V''$  – объем  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  для раствора йода после сорбции,  $\text{см}^3$ ;  $G$  – масса навески сорбента, г.

### Обсуждение результатов

Определяемые характеристики сорбента представлены в таблице.

Характеристика опытных образцов после физической модификации

Показатель	Измельчение	Заморозка	Пиролиз
Водопоглощение, %	82,53	55,68	44,32
Коэффициент статистической нефтеемкости, НП/г сорбента	0,91	2,54	3,12
Насыпная плотность, ( $\text{г}/\text{см}^3$ )	0,19	0,18	0,20
Удельная поверхность, ( $\text{м}^2/\text{кг}$ )	$1,16 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
Предельная абсорбция, моль/кг	0,11	0,26	0,45
Адсорбционная активность по йоду, %	30,31	69,53	72,16

В ходе экспериментальных исследований было установлено, что в первом случае, т. е. модификации тростника Южного методом измельчения, сорбент обладает недостаточной пористостью. Это связано с особенностью строения стебля тростника Южного. Сорбционный материал, полученный первым способом, обладает более низкими характеристиками по всем показателям по сравнению с образцами, модифицированными воздействием высоких и низких температур.

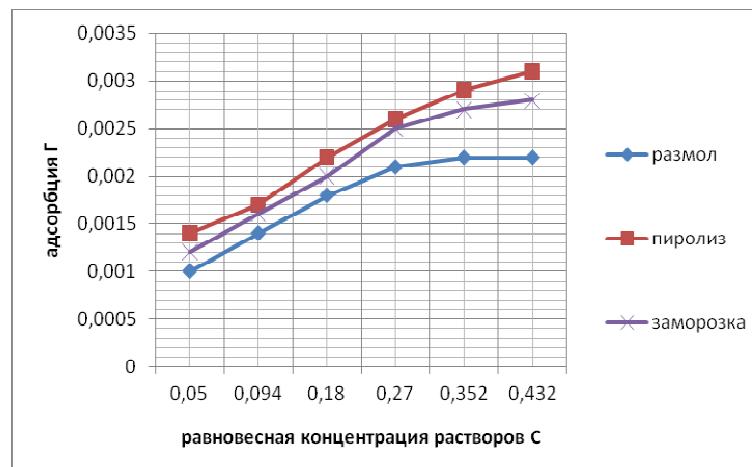
Сравнительный анализ показал, что образцы, полученные с помощью пиролиза, характеризуются более высоким показателем нефтепоглощающей способности по сравнению с первым и вторым образцами – от 1,23 до 3,43 раза соответственно. В результате термической обработки наблюдается изменение первоначальных характеристик сырья, таких как цвет, дисперсность, насыпная плотность, пористость.

Анализируя результаты наблюдений по показателю адсорбционной активности образцов по йоду, можно сделать вывод о пригодности данных сорбентов для извлечения ионов йода и схожих с ним по размеру молекулы веществ, а также о способности использовать их для очищения водной поверхности от широкого

спектра загрязнителей. Как видно из представленных данных, влияние высоких и низких температур существенно увеличивает адсорбционную активность по йоду по сравнению с механической активацией сечки тростника Южного. Сорбенты, модифицированные вторым и третьим способами по среднему показателю йодного числа, не уступают активным углям.

Для данных образцов удельная поверхность адсорбента  $S_{уд}$  составила  $1,30 \dots 1,32 \text{ м}^2/\text{кг}$ . Из этого можно заключить, что исследуемые материалы обладают довольно развитой для целлюлозосодержащих материалов поверхностью.

Сорбенты, полученные по первому способу модификации, характеризуются высокой удельной активной поверхностью целлюлозы, которая возрастает при модификации измельченной сечки тростника Южного вторым и третьим способами. Кроме того, модификация действием высоких температур сопровождается формированием повышенного количества новых мезо- и микропор и, следовательно, ростом их сорбционного потенциала. Известно, что на границе раздела адсорбент – водный раствор накапливаются преимущественно органические молекулы [4, с. 33]. Поэтому подобные молекулы могут сорбироваться полученными сорбентами.



Общий график зависимости адсорбции ( $\Gamma$ ) от равновесной концентрации растворов ( $C$ )

Зависимость сорбционной способности от концентрации растворенных веществ описывается изотермами адсорбции, характеризующими сорбционные свойства сорбента и характер сорбции определенных веществ. Авторами были получены изотермы сорбции, они однообразны и относятся к L-типу (см. рисунок). Формированию монослоя соответствуют нижние участки изотерм, которые приблизительно

одинаковы. Прямолинейный участок кривой характеризует зависимость сорбции от концентрации загрязнителя. На этом участке сорбция пропорциональна малым концентрациям растворенных веществ (участок Генри). Выпуклая часть изотерм определяет присутствие в сорбенте микро- и макропор. Изотермы данного типа (L-типа) описываются уравнением Фрейндалиха:

$$A = K \cdot C^{1/n}, \quad (5)$$

где  $A$  – удельная адсорбция, ммоль/л;  $1/n$  – константы, характерные для каждой адсорбционной системы;  $C$  – равновесная концентрация элемента в растворе, ммоль/л. и уравнением Ленгмюра:

$$A = A_{\text{пред}} \cdot \frac{kC}{1 + kC}, \quad (6)$$

где  $A_{\text{пред}}$  – удельная адсорбция, ммоль/г;  $kC$  – константа адсорбционного равновесия.

Анализируемые изотермы адсорбции относятся к I и IV типу по классификации ИЮПАК, и характеризуют наличие микро-, мезо- и макропор в сорбционном материале. Отметим, тот факт, что завершение заполнения микропор при малых значениях  $C/C_0$  происходит до образования монослоя на поверхности более крупных пор. Путем разделения областей ионного обмена и необменной сорбции производился анализ равновесия в системе. Линейный участок изотермы характеризует зону разбавленных растворов, соответственно плато предполагает закрепление растворенных веществ на поверхности сорбента в монослое.

Таким образом, наиболее оптимальной сорбционной способностью обладает сорбент, полученный по третьему способу модификации (пиролиз), наименьшей – сорбент, модифицированный по первому способу (измельчение).

Однако можно предположить, что на сорбцию нефтепродуктов влияет не только способ модификации, но и пространственная структура пор сорбента, о чем свидетельствует экспериментальная изотерма адсорбции.

Следовательно, на основании оценки сорбционной способности, удельной поверхности, и другие исследуемых показателей видно, что тростник Южный является перспективным сырьем для получения сорбционных материалов по очистке водных сред от загрязнений нефтепродуктами.

### Выводы

В ходе проведенных исследований было установлено, что сорбенты на основе природного полимера в виде растительной массы тростника Южного, модифицированного физическими методами, являются наиболее эффективными и экологически приемлемыми. Преимуществом является отсутствие вторичных загрязнений и управляемость процессом. Данные способы модификации позволяют повысить сорбционную емкость и активность. Физическая модификация растительной массы тростника Южного

предложенными способами является простой и технологичной. Она дает возможность использовать исследуемые образцы для очистки жидких сред от широкого спектра примесей. Полученный сорбент пригоден для сбора вязких нефтепродуктов. Готовый продукт является нетоксичным, может храниться в течение длительного времени в сухом месте.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Никифорова, Т. Е. Физико – химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами / дис. на соиск. учен. степ. док. хим. наук (02.00.06)/ Никифорова Татьяна Евгеньевна; ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет». – Иваново, 2014. – 365 с.
2. Пат. 2567311, Российская Федерация, МПК B01J20/10, B01J20/20, B01J20/30/ Способ получения углерод-минерального сорбента из тростника Южного для очистки водных сред от органических и неорганических соединений [Текст] / Альков Н. М., Золотарева Н. В., Алькова Т. В., Альков Н. Н., Кудряшова А. Е., Трубицына В. Н., Насырова А. А., Сангаева Р. И., Чухрина В. В. Патентообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Астраханский государственный университет» ; заявл. 30.06.2014 ; опубл. 10.11.2015 Бюл. № 31
3. Уткина, Е. Е. Использование сырьевых ресурсов региона для решения проблем загрязнения водных объектов нефтепродуктами / Е. Е. Уткина, В. Ф. Каблов, Н. У. Быкадоров // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8–2. – С. 406–409.
4. Юдаков, А. А. Новые недорогие эффективные гидрофобные сорбенты для очистки сточных и льяльных вод от органических загрязнений – Журнал Водоочистка. – 2010. – № 7. – С. 33.

### REFERENCES

1. Nikiforova T.E. Physicochemical bases of chemisorption of d-metal ions by modified cellulose-containing materials / dis. To the soot. Scientist. step. Doc. Chem. Sciences (02.00.06) / Nikiforova Tatyana Evgenevna; FGBOU VPO "Ivanovo State University of Chemistry and Technology" - Ivanovo, 2014. - 365
2. Pat. 2567311, Russian Federation, IPC B01J20/10, B01J20/20, B01J20/30/ Method of obtaining carbon-mineral sorbent from reed for the purification of aqueous media from organic and inorganic compounds [Text]/ Alykov N. M. Zolotareva N. In. Alikova T. V., Alykov N. N., Kudryashov A. E. Trubitsina, V. N., Nasryrova A. A., Sangaeva R. I., Chuprina VV. the Patentee(s): Federal state budget educational institution of higher professional education "Astrakhan state University". 30.06.2014 Publ.10.11.2015 bull. No. 31
3. Utkina E.E. Use of raw resources of the region to solve problems of pollution of water bodies with oil products / E.E. Utkina, V.F. Kablov, N.U. Bykadorov // Fundamental Research - 2011- No. 8-2 - P.406-409
4. Yudakov A.A. New inexpensive effective hydrophobic sorbents for cleaning sewage and bilge waters from organic contaminants - Journal of Water purification - 2010. - № 7- P.33

*V. F. Kablov, I. N. Khlobzheva, N. A. Sokolova, A. S. Antropova, M. A. Deinekin*

**PYROLYSIS EFFECT ON THE SORPTION PROPERTIES  
OF RAW MATERIALS CALCULATORAGE**

**Volzhskiy Polytechnic Institute (branch) Federal State Budget Educational  
Institution of Higher Education "Volgograd State Technical University"**

**Abstract.** This article presents the results of research on the use of the cane stems of the Southern, modified by physical methods, as a sorption material for cleaning water surfaces from various types of pollutants. The main parameters of physical modification are determined. As a result of the studies, the properties of the modified samples were determined: water absorption, oil absorption, flotation capacity, bulk density, sorption activity by iodine and adsorption capacity of the samples in an aqueous medium. Dependences of these indicators on methods of physical modification are revealed.

**Keywords:** modification, pyrolysis, cellulose, sorbents, cane.

УДК 678.062.5

*B. F. Каблов, А. Ю. Куракин, А. Ю. Александрина*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА НАПОЛНИТЕЛЯ  
И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ СМЕШЕНИЯ ПРОТЕКТОРНЫХ  
РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ ЛЕГКОВЫХ ШИН НА ПОКАЗАТЕЛИ ШПРИЦУЕМОСТИ**

**Волжский политехнический институт (филиал)  
ФГБОУВО «Волгоградский государственный технический университет»**

E-mail: alla\_aleksandrina@mail.ru

Исследована зависимость показателей шприцемости резиновых смесей для «черного» и «зеленого» летнего протектора легковых шин от продолжительности смешения резиновых смесей и рецептурного состава. Оценка внешневидовых характеристик экструдата показала, что резиновые смеси с техническим углеродом в качестве наполнителя профицируются лучше, чем резиновые смеси с кремнеземным наполнителем.

**Ключевые слова:** протекторная резиновая смесь, смешение, наполнитель, шприцемость, экструдат, профилирование заготовки, внешневидовые характеристики.

Смешение как начальный этап производства протекторных заготовок во многом определяет не только физико-механические характеристики резиновой смеси [1–3], но и ее перерабатываемость (шприцемость, экструдирование) и стабильность технологического поведения (распределение ингредиентов, заливание смеси к оборудованию, состояние поверхности заготовки – гладкость, сплошность, отсутствие рваных кромок). В то же время в процессе смешения резиновых смесей возникают явления, неоднозначно влияющие на комплекс реологических и технологических свойств резиновых смесей [4. С. 118]. С другой стороны, целевые добавки, оказывая положительное действие на технологические свойства резиновых смесей, в ряде случаев отрицательно влияют на эксплуатационные характеристики резин [5. С. 6].

Таким образом, определение технологического режима смешения в зависимости от типа наполнителя в резиновой смеси с целью улучшения перерабатываемости представляет собой актуальную задачу.

Целью данной работы является исследование зависимости показателей шприцемости резиновых смесей для «черного» и «зеленого»

летнего протектора легковых шин от продолжительности их смешения и типа наполнителя.

**Объекты и методы  
исследований**

Исследовались резиновые смеси летнего протектора легковых шин (табл. 1) с использованием технического углерода (С1) и кремнекислотного наполнителя (С2).

Изготовление резиновых смесей С1 и С2 осуществляли в лабораторном резиносмесителе в трех вариантах с варьированием времени по стадиям смешения (табл. 2).

Оценка внешневидовых характеристик экструдата осуществлялась с использованием профилирующего отверстия – мундштука типа Гарвей на приборе Brabender-Extruder; в соответствии с результатами предварительного эксперимента была выбрана рабочая скорость вращения шнека 75 об/мин. Исследование экструдируемости модельных резиновых смесей и качества поверхности экструдата проводили в соответствии со стандартом ASTM D2230 по показателям вздутия и пористости, вязкости и постоянства края под углом 30°, мягкости поверхности, остроты и устойчивости углов (табл. 3).

Таблица 1

## Рецептурный состав резиновых смесей

	Резиновая смесь С1		Резиновая смесь С2	
	Полимерная матрица	Масс.ч.	Полимерная матрица	Масс.ч.
1	Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации	82	Бутадиен-стирольный каучук растворной полимеризации	83
2	Синтетический каучук дивиниловый	18	Синтетический каучук дивиниловый	17
	Ингредиент	Масс.ч.	Ингредиент	Масс.ч.
3	Технический углерод N339	66	СиликаЗеосил 1165	65
4	Масло-мягчительTDAE	10	Органосилан	12
5	–	–	Технический углерод N339	5
6	–	–	Масло-мягчительTDAE	6

Таблица 2

## Время смешения резиновых смесей С1 и С2 в лабораторном резиносмесителе

Стадия изготовления	Вариант 1 (мин)	Вариант 2 (мин)	Вариант 3 (мин)
I	8	6	4
II	6	4	3
III	4	4	4

Таблица 3

## Оценка качества поверхности экструдата по ASTM D2230 по методу В

Углы	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Поверхность	E	D	C	B	A	A	A	A	A	A

Параметры шприцевания определяли в соответствии с отраслевой методикой НИИШП:

– скорость шприцевания, см/мин

$$V_w = \frac{l_0 \cdot 60}{t},$$

где  $l_0$  – длина заготовки, вышедшей за время  $t$  из профилирующего отверстия;

– производительность шприцевания, г/мин.

$$C_w = \frac{w \cdot 60}{t},$$

где  $w$  – вес заготовки, вышедшей за время  $t$  из профилирующего отверстия;

– эластическое восстановление по профилю образца

$$Q = \left( \frac{w}{l_0 \cdot S_0 \cdot \rho} - 1 \right) \cdot 100 \%,$$

где  $S_0$  – площадь поперечного сечения мундштука,  $\text{см}^2$ ;  $\rho$  – плотность резиновой смеси,  $\text{г/см}^3$ .

Вязкость по Муни MS(1+4)100 °C оценивалась на вискозиметре MV2000 (Alpha Technologies).

## Обсуждение результатов

По результатам исследования модельных резиновых смесей С1 на вискозиметре MV2000 получены характеристики, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

## Характеристики резиновых смесей С1, полученные на вискозиметре MV2000

Показатель/Шифр	С1		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Init, Муни	95,6	99,2	97,3
ML, Муни	65,7	68,5	68,8
Slope	-0,399	-0,382	-0,376
Intercept, Муни	27,8	29,2	30,0

При уменьшении времени смешения наблюдается рост значений вязкости, действительной части комплексного модуля при сдвиге и параметра Slope (возрастание эластической составляющей), что указывает на увеличение количества «запертого», т. е. окруженного частицами наполнителя, каучука в резиновых сме-

сях. Следовательно, при уменьшении времени смешения ухудшается качество резиновой смеси С1 и изменяются основные реологические характеристики.

Диаграммы изменения скорости шприцева-

ния, производительности шприцевания и эластического восстановления резиновой смеси С1 в зависимости от продолжительности смешения при скорости вращения шнека 75 об/мин приведены на рис. 1.

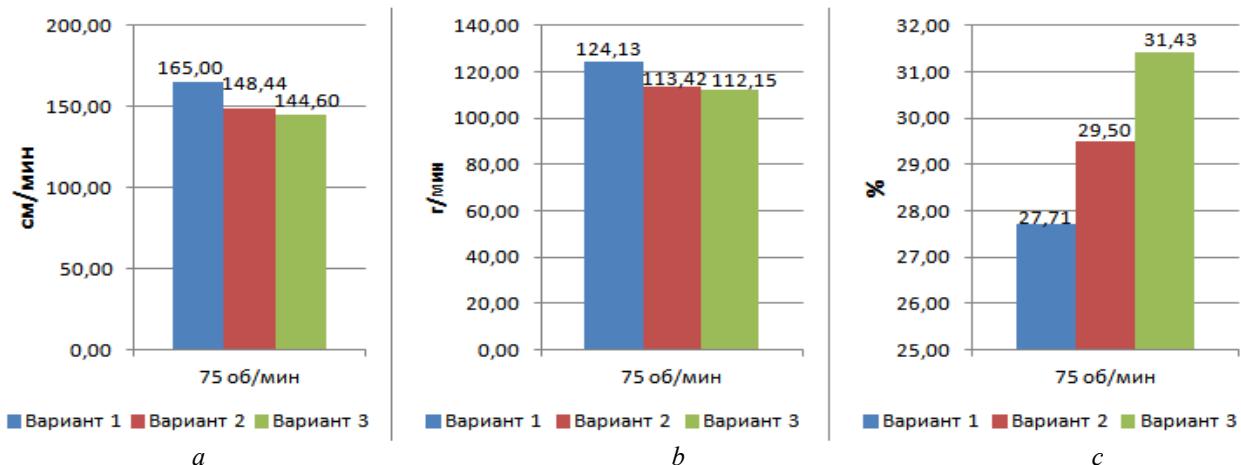


Рис. 1. Диаграммы изменения параметров шприцевания смесей С1 с разным временем смешения, скорость вращения шнека 75 об/мин профиль типа Гарвея (a – скорость шприцевания, b – производительность при шприцевании, c – эластическое восстановление по профилю образца резиновой смеси)

Анализ экспериментальных данных показывает, что с уменьшением продолжительности смешения наблюдается уменьшение скорости и производительности шприцевания, в то время как значения эластического восстановления увеличиваются.

Графики зависимости крутящего момента и давления резиновой смеси в процессе шприцевания через мундштук типа Гарвей при различных скоростях вращения шнека приведены на рис. 2, 3. Значения крутящего момента и давления смеси при скорости вращения шнека 75 об/мин находятся на одном уровне вне зависи-

мости от продолжительности смешения.

Степень шероховатости поверхности, гладкости и ровности краев по ASTM D2230 для профилированных образцов резиновых смесей с использованием профилирующего отверстия типа Гарвей представлена в табл. 5.

Таким образом, самая гладкая поверхность и ровные углы наблюдаются у образцов с режимом смешения по варианту 2.

По результатам исследования модельных резиновых смесей С2 на вискозиметре MV2000 получены характеристики, приведенные в табл. 6.

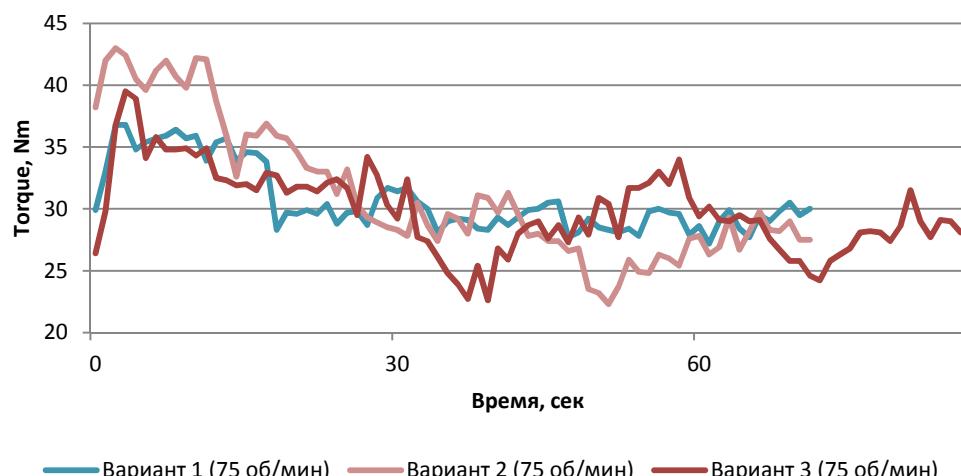


Рис. 2. График изменения крутящего момента смесей С1 с разным временем смешения в процессе шприцевания на головке типа Гарвей при скорости вращения шнека 75 оборотов/мин

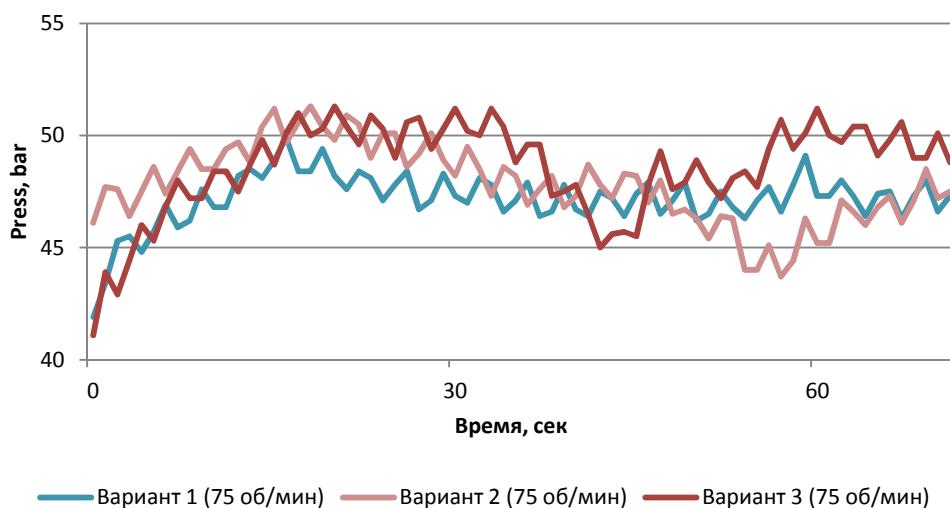


Рис. 3. График изменения давления резиновых смесей С1 с разным временем смешения в процессе шприцевания на головке типа Гарвей при скорости вращения шнека 75 оборотов/мин

Таблица 5

**Характеристика гладкости поверхности и ровности краев по ASTM D2230 профилированных образцов резиновых смесей С1**

Резиновая смесь		Степень гладкости поверхности/ровности краев
C1	Вариант 1	A/9
	Вариант 2	A/10
	Вариант 3	A/9,2

Таблица 6

**Характеристики резиновых смесей С1, полученные на вискозиметре MV2000**

Показатель/Шифр	С2		
	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Init, Муни	87,5	93,1	98,9
ML, Муни	65,8	71,2	77,1
Slope	-0,399	-0,359	-0,328
Intercept, Муни	30,1	31,7	34,2

Данные табл. 6 позволяют сделать для резиновых смесей С2 выводы, аналогичные выводам для резиновых смесей С1, – для режимов смешения с меньшим суммарным временем смешения ухудшилось и не только качество смешения, но и основные реологические характеристики.

Изменение скорости шприцевания, производительности шприцевания и эластического восстановления резиновой смеси С2 в зависимости от времени смешения при скорости вращения шнека 75 об/мин представлено в виде диаграмм на рис. 4.

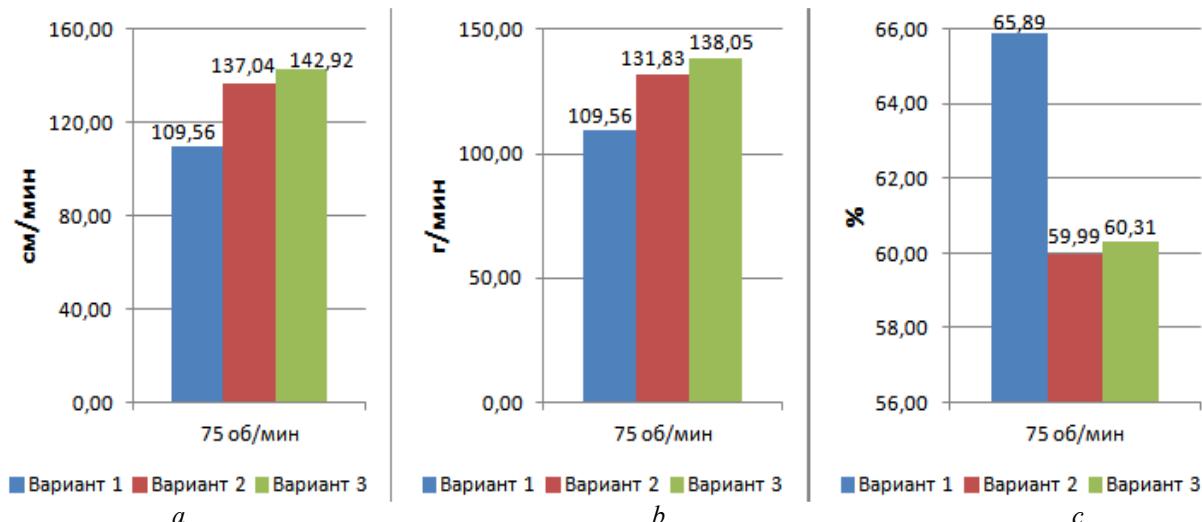


Рис. 4. Диаграммы изменения параметров шприцевания смесей С2 с разным временем смешения при скоростях вращения шнека 75 об/мин на головке типа Гарвей (а – скорость шприцевания, б – производительность при шприцевании, в – эластическое восстановление по профилю образца резиновой смеси)

С уменьшением времени смешения наблюдается тенденция к увеличению скорости и производительности шприцевания и уменьшение значений эластического восстановления.

Графики зависимости крутящего момента и давления резиновой смеси от времени процесса шприцевания для головки типа Гарвей при различных скоростях вращения шнека представлены на рис. 5, 6.

Значения крутящего момента и давления смеси при скорости вращения шнека 75 об/мин незначительно ниже для режима смешения по варианту 1.

Степень гладкости поверхности и ровности краев по ASTMD2230 для профилированных образцов резиновых смесей С2 на головке с мундштуком типа Гарвей представлена в табл. 7.

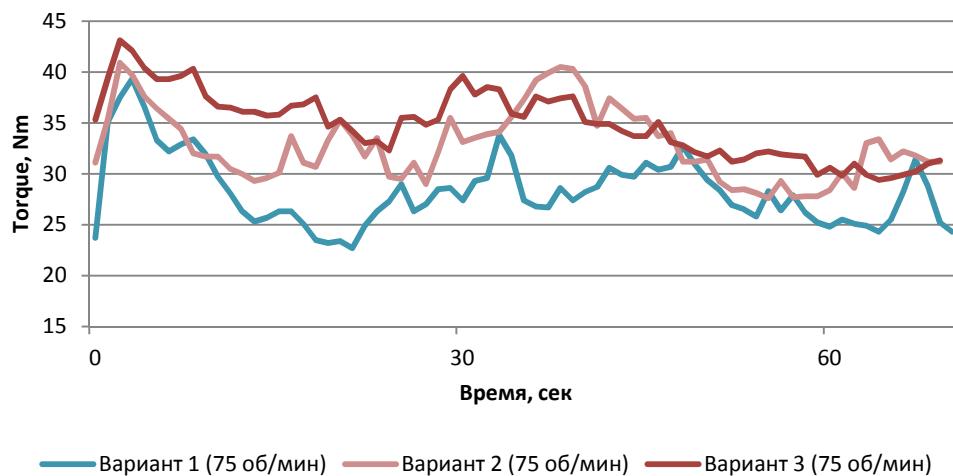


Рис. 5. График изменения крутящего момента смесей С2 с разным временем смешения в процессе шприцевания на головке типа Гарвей при скорости вращения шнека 75 оборотов/мин

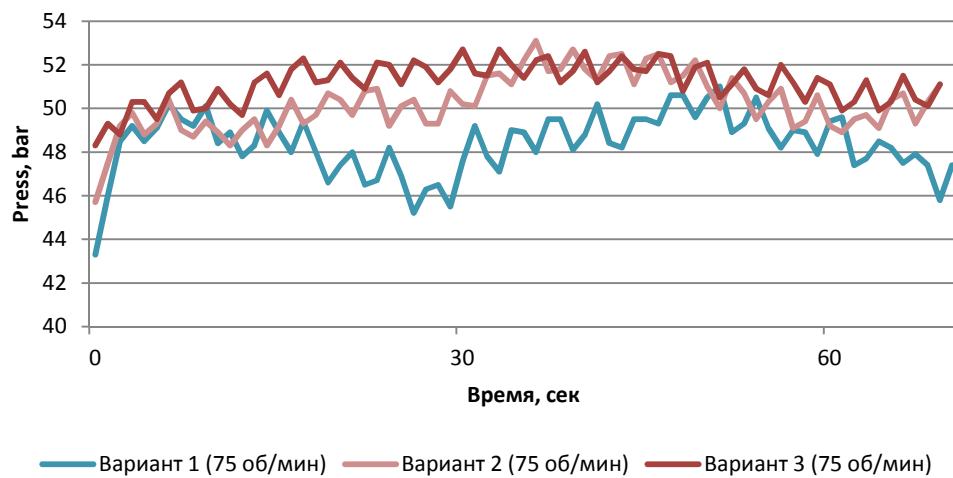


Рис. 6. График изменения давления резиновых смесей С2 с разным временем смешения в процессе шприцевания на головке типа Гарвей при скорости вращения шнека 75 оборотов/мин

Таблица 7

Характеристика гладкости поверхности и ровности краев по ASTMD2230 для профилированных образцов резиновых смесей С2

Резиновая смесь		Степень гладкости поверхности/ровности краев
2	Вариант 1	A/5,2
	Вариант 2	A/5,4
	Вариант 3	A/5,8

Данные табл. 7 показывают, что самая гладкая поверхность и ровные углы наблюдаются у профилированных образцов с режимом смешения по варианту 3.

#### Выводы

Подводя итог, можно заключить, что независимо от рецептурного состава рассматриваемых модельных резиновых смесей при уменьшении времени смешения наблюдается увели-

чение значений вязкости, действительной части комплексного модуля при сдвиге и параметра Slope (увеличение эластической составляющей), что указывает на увеличение количества «запертого», т. е. окруженного частицами наполнителя, каучука в резиновых смесях, что приводит к ухудшению качества смешения обеих резиновых смесей. Однако при этом не наблюдается единой тенденции изменения скорости и производительности шприцевания: у смеси С1 данные показатели шприцевания уменьшаются, а у смеси С2 – увеличиваются при уменьшении времени смешения.

Оценка внешневидовых характеристик экспрудата показала, что качество поверхности и углов профилированных образцов лучше у резиновых смесей С1, что позволяет предположить, что резиновые смеси с техническим углеродом в качестве наполнителя профилируются лучше, чем резиновые смеси с кремнеземным наполнителем.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Изучение стадий процесса смешения модельной смеси каучука с техническим углеродом на пластографе фирмы Brabender / В. Ф. Каблов, А. Ю. Куракин, А. Ю. Александрина // Каучук и резина. – 2015. – № 4. – С. 32–34.

2. Каблов, В. Ф. Анализ зависимости крутящего момента, температуры и амплитуды колебания крутящего момента от времени смешения модельной резиновой смеси на пластографе фирмы Brabender / В. Ф. Каблов, А. Ю. Александрина, А. Ю. Куракин // Каучук и резина – 2015: традиции и инновации : матер. (тез.) докл. В всерос. конф. (г. Москва, 22–23 апр. 2015 г.) / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М. В. Ломоносова, ЦВК «Экспоцентр». – Москва, 2015. – С. 64–65.

3. Каблов, В. Ф. / В. Ф. Каблов, А. Ю. Куракин, А. Ю. Александрина // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 12 (часть 6). – С. 1112–1115.

4. Карманова, О. В. Влияние параметров смешения на реологические и внешневидовые характеристики резиновых смесей неформовых профилей / О. В. Карманова, Д. Н. Муромцев, С. Я. Пичхидзе // Вестник ВГУИТ. – 2014. – № 3. – С. 118–121.

5. Прокопчук, Н. Р. Технологически активные добавки в составе эластомерных композиций (обзор) / Н. Р. Прокопчук, С. Н. Каюшников, К. В. Вишневский // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2. – № 3. – С. 6–23.

#### REFERENCES

1. Kablov, V.F., Kurakin, A.Yu., Aleksandrina, A.Yu. (2015). Izuchenie stadij processa smesheniya model'noj smesi kauchuka s tekhnicheskim uglerodom na plastografe firmy Brabender [Studying the stages of the rubber and carbon black model mix shift process using the Brabender plastograph]. *Kauchuk i rezina. No. 4.*(pp. 32-34).

2. Kablov, V.F., Kurakin, A.Yu., Aleksandrina, A.Yu. (2015). Analiz zavisimosti krutyashchego momenta, temperatury i amplitudy kolebaniya krutyashchego momenta ot vremeni smesheniya model'noj rezinovoj smesi na plastografe firmy Brabender [Analysis of the dependence of the torque, temperature and the amplitude of torque fluctuation from the mixing's time of model rubber compound with Brabender's plastograph]. *Kauchuk i rezina – 2015: tradicii i innovacii : mater. (tez.) dokl. V vseros. konf.; g. Moskva, 22-23 apr. 2015 g.* (p. 64-65).

3. Kablov, V.F., Kurakin, A.Yu., Aleksandrina, A.Yu. (2015). Izuchenie osnovnyh ehtapov processa smesheniya model'noj smesi kauchuka SKS-30 ARKM-15 s tekhnicheskim uglerodom N234 [Study of the basic process steps of mixing the model compound rubber SKS-30 ARKM-15 with carbon black N23]. *Fundamental'nye issledovaniya. No. 12(chast 6).* (pp. 32-34).

4. Karmanova, O.V. Muromtsev, D.N., Pichkhidze, S.Ia. (2014). Vliyanie parametrov smesheniya na reologicheskie i vnesnevidovye harakteristiki rezinovyh smesej neformovyh profilej [Influence of mixing parameters on the rheological and surface appearance characteristics of rubber compounds unshaped profiles]. *Vestnik VGUIT. No.3.* (p.118-121).

5. Prokopchuk N.R., Kajushnikov S.N., Vishnevskij K.V. (2016). Tekhnologicheski aktivnye dobavki v sostave ehlastomernyh kompozicij (obzor) [Active processing additives as part of elastomer composition (review)]. *Polimernye materialy i tekhnologii. Tom 2. No.3.* (p.6-23).

**V. F. Kablov, A. Yu. Kurakin, A. Yu. Aleksandrina**

#### THE STUDY OF INFLUENCE OF FILLER TYPE AND MIXING' DURATION FOR TREAD RUBBER COMPOUNDS FOR PASSENGER TIRES IN THE SPRITUALITY

**Volzhsky Polytechnical Institute (branch)  
of FGBOU VO Volgograd State Technical University**

**Abstract.** The processability in the extruder of rubber compounds for "black" and "green" summer tread of passenger tires, including characteristics extrudate's characteristics of smoothness, continuity, and condition of edges, depending on the duration of mixing of rubber compounds and recipe composition were investigated. Assessment characteristics extrudate's characteristics of smoothness, continuity, and condition of edges showed that a rubber compound with technical carbon as filler profiled better than rubber compound with silica filler

**Keywords:** tread rubber compound, mixture, filler, spritualist, extrudate, profiling of the workpiece, vnesniaya characteristics.

## CONTENTS

---

---

### Part I. REVIEW

<i>Novakov I. A., Vaniev M. A., Medvedev G. V., Solovyova Y. V., Medvedev Vik. P.</i> MODERN ELASTIC SPORTS SURFACES CONFORMING IAAF REQUIREMENTS ON AMORTIZATION PROPERTIES.....	7
<i>Mal'ceva N. S., Vaniev M. A., Demidov D. V., Ushakov M. I., Dahno A. V., Novakov I. A.</i> MODERN STATE OF RESEARCHES IN THE FIELD OF CREATION OF RUBBERS MODIFIED BY ZINC DIMETHACRYLATE.....	18
<i>Popov Yu. V., Latyshova S. E., Panov A. O., Pletneva M. Yu.</i> APPLICATION OF HETEROGENEOUS METAL CATALYSTS IN THE PROCESSES OF NITRILE HYDROGENATION.....	27

### Part II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

<i>Shishkin V. E., Popov Yu. V., Ufimtsev S. V., Anishchenko O. V.,</i> Shevchenko M. A., Kosheleva I. A., Sokolov N. A. THE SYNTHESIS OF NEW STRUCTURES OF PHOSPHORYLATED DIIMIDATES.....	41
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Shchekakova K. V., Davydova T. M.</i> THE INVESTIGATION OF IMINES HYDROGENATION REACTION IN A PLUG-FLOW REACTOR IN PRESENCE OF NICKEL NANOPARTICLES.....	44
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Latyshova S. E., Panov A. O., Pletneva M. Yu.</i> SELECTIVE SYNTHESIS OF DIALKYLAMINES BY NITRILE HYDROGENATION OVER NICKEL-ZEOLITE CATALYST.....	47
<i>Birukova E. G., Savin G. A.</i> 2-HYDROXYMETHYL-2-NITRO-1,3-PROPANEDIOL IN THE SYNTHESIS OF NEW ANALOGES OF PHOSPHOLIPIDS.....	50
<i>Rakhimov A. I., Miroshnichenko A. V., Tuzhikov O. O., Kutiga O. N.</i> SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 3-CHLOROMETOXY-1,1,2,2-TETRAFLUOROPROPANE.....	54
<i>Babkin V. A., Andreev D. S., Ignatov A. V., Prochuhan K. Yu., Titova E. S.,</i> Rakhimov A. I., Rakhimova N. A., Stoyanov O. V., Zaikov G. E. THE POTENTIAL SURFACE OF THE INTERACTION ENERGY OF THE MONOMER OF CATIONIC POLYMERIZATION PENTENE-1 WITH SULFURIC ACID.....	56
<i>Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Davydova T. M.</i> SYNTHESIS OF TERTIARY AMINES BY HYDROGENATION OF ENAMINES WITH CATALYSIS OF NICKEL PARTICLES IMMOBILIZED ON SUBSTRATION.....	61
<i>Fomichev V. T., Kulikova I. A., Chicherina G. V.</i> USE OF PULSE CURRENT IN THE PROCESSES OF ELECTROLYSIS OF CHLORIDE SOLVENT SOLUTIONS.....	64
<i>Греков Л. И., Селезнева Н. А., Калашникова Н. Ю., Желтобрюхов В. Ф.,</i> Беляева Ю. Л. PHOSPHORUS-NITROGEN-CONTAINING ANTIPYRENS FOR WOOD.....	67

### Part III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

<i>Dukhanina E. G., Bykov D. S., Shulevich Yu. V., Navrotsky A. V., Novakov I. A.</i> INFLUENCE OF 2-ACRYLAMIDO-2-METHYL-1-PROPANESULFONIC ACID ON THE FORMATION AND STRUCTURE OF CATION SURFACTANT MICELLE.....	73
<i>Derbisher E. V., Germashev I. V., Derbisher V. E.</i> THE CHOICE OF INGREDIENTS OF POLYMERIC COMPOSITIONS ON THE BASIS OF COMPARISON OF THEIR PROPERTIES.....	79
<i>Chernyshova E. B., Yartseva V. M., Bogdanov A. I., Tuzhikov O. I.</i> STUDY FILM MATERIALS BASED ON MODIFIED CHITOSAN BY ACROLEIN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY AND X-RAY SPECTROSCOPY.....	84

<i>Chernyshova E. B., Yartseva V. M., Tuzhikov O. I.</i>	
THERMAL DECOMPOSITION OF FILM MATERIALS BASED ON CHITOSAN, MODIFIED BY LOW-MOLECULAR ALDEHYDES AND DIALEDIGIDES BASED ON POLYSACCHARIDES.....	88
<i>Lopatina S. S., Vaniev M. A., Sychyov N. V., Demidov D. V., Nilidin D. A., Bryuzgin E. V.</i>	
DEVELOPMENT OF WATER-OIL-SWELLABLE RUBBERS AIMED FOR CASING PACKER.....	91
<i>Tuzhikov O. O., Bochkarev E. S., Buravov B. A., Sychev N. V., Mednikov S. V.</i>	
METHOD "TOM" FOR THE DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF VOLCANIZATE ON ITS OZONE-RESISTANCE..	96
<i>Kablov V. F., Perfiliev A. V., Shabanova V. P., Perfiliev A. A.</i>	
EFFECT OF PRESCRIPTION AND TECHNOLOGICAL FACTORS ON THE PROPERTIES OF THE RUBBER PRODUCTS MANUFACTURED BY PRESS-POWDER TECHNOLOGY.....	102
<i>Gracheva N. V., Zhelトbryukhov V. F.</i>	
SORPTION ANIONIC AZO DYE ON THE POLYMERIC MATERIALS OF PLANT ORIGIN.....	107
<i>Gracheva N. V., Zhelトbryukhov V. F.</i>	
PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF MELANIN AND PROSPECTS FOR THEIR USE AS ANTIOXIDANTS IN THE COMPOSITION OF ELASTOMERS.....	109
<i>Gres I. M., Demidov D. V., Vostrikov D. S., Gusev D. O., Kovalenko V. V., Ustinova S. V.</i>	
INVESTIGATION OF LOW-TEMPERATURE PROPERTIES AND AVIATION FUEL RESISTANCE OF ELASTOMERS BASED ON PROPYLENOXIDE AND EPICHLOROHYDRINE RUBBERS.....	113
<i>Le M. D., Belukhina P. O., Belukhina O. O., Klimov V. V., Bryuzgin E. V., Navrotskiy A. V., Novakov I. A.</i>	
MODIFICATION OF COTTON FABRIC BY (FLUORO)ALKYL METHACRYLATES COPOLYMERS FOR OBTAINING OF SUPERHYDROPHOBIC COATINGS.....	117
<i>Kablov V. F., Khlobzheva I. N., Sokolova N. A., Antropova A. S., Deinekin M. A.</i>	
PYROLYSIS EFFECT ON THE SORPTION PROPERTIES OF RAW MATERIALS CALCULATORAGE.....	125
<i>Kablov V. F., Kurakin A. Yu., Aleksandrina A. Yu.</i>	
THE STUDY OF INFLUENCE OF FILLER TYPE AND MIXING' DURATION FOR TREAD RUBBER COMPOUNDS FOR PASSENGER TIRES IN THE SPRITUALITY.....	130

Редактор  
Б. 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 (ВолгГТУ)  
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00  
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2017 г. Поз. № 36ж. Подписано в печать 27.11.2017 г. Формат 60 x 84 1/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 16,97. Уч.-изд. л. 16,27.

Тираж 150 экз. Заказ №

Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ

400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

## К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

---

В межвузовском сборнике научных статей «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

### ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи:  
индекс УДК (в левом верхнем углу);  
инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;  
название статьи (прописными буквами);  
наименование организации (или организаций).  
E-mail;  
краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;  
текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);  
библиографический список;  
фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.  
4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Exel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

- Однотомное издание  
**одного–трех авторов**  
Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.  
Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.  
Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.
- **четырех авторов**  
Спектральный анализ пленок и тонких слоев / Н. К. Рудневский, Д. Е. Максимов, В. Т. Демарин, Н. И. Машин. – Горький : ГГУ, 1986. – 71 с.

**более четырех авторов**

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев [и др.]. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

или:

Методы спектрального анализа металлов и сплавов / Ю. М. Буравлев, И. А. Грикит, О. А. Никитина, А. И. Иванов. – Киев : Техника, 1988. – 215 с.

**Книга, вышедшая повторным изданием**

Онищенко, В. И. Технология металлов и конструкционных материалов / В. И. Онищенко, С. У. Мурашкин, С. А. Коваленко. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Агропромиздат, 1991. – 479 с.

Александрова, З. Е. Словарь синонимов русского языка : практический справочник / З. Е. Александрова. – 7-е изд., стер. – М. : Рус. яз., 1993. – 495 с.

**Межвузовский сборник**

Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – 136 с.

**Книга, выпущенная издающей организацией**

Подлеснов, В. Н. Станочное оборудование автоматизированного производства. Кинетика станков : учеб. пособие / В. Н. Подлеснов; ВПИ. – Волгоград, 1982. – 86 с.

**Методические указания**

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель, С. Ф. Строкатова, Г. Н. Ильинова, Н. И. Литинская; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

или:

Кинетика химических реакций и химическое равновесие : метод. указания / Сост.: В. А. Майзель [и др.]; ВолгГТУ. – Волгоград, 1993. – 21 с.

- **Многотомное издание**

**издание в целом**

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров: в 2 т. Т. 1-2 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948.

**отдельный том**

Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров. В 2 т. Т. 1 / С. Брунауэр. – М. : Изд-во иностр. лит., 1948. – 315 с.

- **Описание диссертаций и авторефератов**

Лус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакуумным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Лус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

- **Статьи из журнала**

**одного–трех авторов**

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1022-1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170-174.

**более 4-х авторов**

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев [и др.] // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

или:

Определение полиароматических углеводородов в объектах окружающей среды / Н. А. Клюев, Т. С. Чуранова, Е. И. Соболев, С. М. Петров // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 4-19.

Roux M.V., Temprado M., Jimnez P., Foces-Foces C., Notario R., Verevkin S.P., Liebman J.F.. Thermochemistry of 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid // The Journal of Physical Chemistry A, V. 110, № 45, 2006, p. 12477-12483.

• *Статьи из сборников тезисов докладов конференций, семинаров и т. д.*

Глазунов, А. И. Методические основы курсового и дипломного проектирования / А. И. Глазунов, П. В. Семинихин. // Планирование содержательной части базового высшего образования : тез. докл. всерос. науч.-метод. конф. – Казань, 1984. – С. 149.

• *Статьи из межвузовских сборников научных трудов*

Авдоныкин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдоныкин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. научн. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

• *Статья из коллектиного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIV века / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62-67.

• *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5-58.

• *Нормативно-технические и технические документы:*

*стандарты*

ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

*патентные документы*

А. с. 1681805 СССР, МКИ A 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК C 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНИТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Иnv. № 02800062638.

**Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.**

**Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.**

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);

экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической,

физической химии и физико-химии полимеров»

и по e-mail: [phanchem@vstu.ru](mailto:phanchem@vstu.ru).

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.