

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

Редакционная коллегия:

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

Серия
«ХИМИЯ
И ТЕХНОЛОГИЯ
ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
МОНОМЕРОВ
И ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ»

ИЗВЕСТИЯ



ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

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

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Председатель

Новаков И. А., академик РАН

Бахтина Г. Д., д.х.н., проф.

Брель А. К., д.х.н., проф.
(ВолгГМУ, г. Волгоград)

Ваниев М. А., д.т.н., доц.

Бутов Г. М., д.х.н., проф.

Дербишер В. В., д.х.н., проф.

Желтобрюхов В. Ф., д.т.н., проф.

Злотин С. Г., д.х.н., проф.

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

Зотов Ю. Л., д.х.н., проф.

Каблов В. Ф., д.т.н., проф.

Навроцкий А. В., д.х.н., проф.
(зам. председателя);

Навроцкий В. А., д.х.н., проф.

Навроцкий М. Б., д.х.н., доц.

Орлинсон Б. С., д.х.н., проф.

Попов Ю. В., д.х.н., проф.

Рахимов А. И., д.х.н., проф.

Русинов В. Л., чл.-корр. РАН
(ХТИ УрФУ, г. Екатеринбург, Россия)

Тужиков О. И., д.х.н., проф.

Чапуркин В. В., д.х.н., проф.

Шишкин В. Е., д.х.н., проф.

Шишкин Е. В., д.х.н., доц.

Заур Е. А., к.т.н., доц.

(ответственный секретарь).

Международный индекс журнала
ISSN 1990-5297.

Журнал распространяется
по подписке.

Индекс журнала по каталогу
Агентства «Роспечать»
для Российской Федерации –
80811(ОК+ЭК). 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

№ 3 (198) Апрель 2017

УЧРЕДИТЕЛЬ:

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

Адрес редакции:

Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.

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

E-mail: president@vstu.ru

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

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

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

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

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

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

Head Editor of the scientific journal “Izvestiya VSTU”:

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

Editorial board:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Revin A. A., D. Sc. (Engineering), Prof. of VSTU

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IZVESTIA



VOLGOGRAD STATE TECHNICAL
UNIVERSITY

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

Editorial board:

Head Editor

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

International index of the journal
ISSN 1990-5297.

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

Scientific journal

Published since January 2004

12 times a year

№ 3 (198)
April
2017

FOUNDER:
FSBEI of Higher Professional 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

- Анищенко О. В. 34
Арисова В. Н. 74
Бондаренко С. Н. 61
Брюзгин Е. В. 82
Ваниев М. А. 50, 55
Варфоломеева С. П. 66
Гайдадин А. Н. 70
Горковенко Д. А. 70
Давыдова Т. М. 29
Даниленко Т. И. 74
Дербишер В. Е. 77
Дербишер Е. В. 77
Долгов А. И. 77
Донцова А. А. 41
Евдошенко Т. Н. 50, 55
Желтобрюхов В. Ф. 74
Каблов В. Ф. 7, 61, 66
Кадыкова О. А. 66
Кейбал Н. А. 61, 66
Климов В. В. 82
Колесниченко А. Б. 50, 55
Колотова О. В. 45
Кошелева И. А. 34
Кротикина О. А. 45
Кудашев С. В. 74
Кусик Ю. С. 74
Латышова С. Е. 29, 37
Лиликина С. А. 61
Мороз А. А. 34
Мохов В. М. 29, 37, 41
Навроцкий А. В. 82
Навроцкий В. А. 70
Небыков Д. Н. 41
Новаков И. А. 50, 55, 82
Озерин А. С. 45
Панов А. О. 29, 37
Попов Ю. В. 29, 34, 37, 41
Радченко Ф. С. 45
Репин С. А. 82
Сычѐв Н. В. 50, 55
Уфимцев С. В. 34
Фам Ким Дао 70
Харыбин Н. В. 50
Черткова М. В. 77
Шевченко М. А. 34
Ширханян П. М. 37
Шишкин В. Е. 34
Щербакова К. В. 41
Ягупова К. Г. 55

СОДЕРЖАНИЕ

I. ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

Каблов В. Ф.

- Разработка и исследование полимерных материалов
с функционально-активными компонентами..... 7

II. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

Попов Ю. В., Мохов В. М., Латышова С. Е., Панов А. О., Давыдова Т. М.

- Влияние природы носителя на катализ процессов диспропорционирования
и кросс-сочетания аминов наночастицами никеля..... 29

*Шишкин В. Е., Попов Ю. В., Анищенко О. В., Шевченко М. А., Уфимцев С. В.,
Мороз А. А., Кошелева И. А.*

- С-фосфорилированные ацетимидаты
в реакции с триметилхлорсиланом..... 34

Попов Ю. В., Мохов В. М., Латышова С. Е., Панов А. О., Ширханян П. М.

- Восстановительное аминирование нитрилов в присутствии
никелевого катализатора, нанесенного на алюмосиликатный носитель..... 37

Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Шербакова К. В., Донцова А. А.

- Газофазное гидрирование алкенов в присутствии наночастиц никеля,
стабилизированных на подложке..... 41

III. ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРОВ

Кротикина О. А., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Колотова О. В.

- Композиты на основе полиэтиленimina и наноразмерных частиц
иодида серебра с антибактериальными свойствами..... 45

*Ваниев М. А., Евдошенко Т. Н., Сычѐв Н. В., Харыбин Н. В., Колесниченко А. Б.,
Новаков И. А.*

- Исследование свойств силиконовых резин
пероксидной и аддитивной вулканизации..... 50

*Ваниев М. А., Евдошенко Т. Н., Сычѐв Н. В., Ягунова К. Г., Колесниченко А. Б.,
Новаков И. А.*

- Исследование влияния типа каучука и вулканизирующей системы
на теплообразование и усталостную выносливость резин
при многократном сжатии..... 55

Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Лиликина С. А.

- Разработка покрытий на основе эпоксидной смолы
для защиты металлоконструкций..... 61

Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Варфоломеева С. П., Кадыкова О. А.

- Синтез и исследование свойств фосфоразотсодержащего модификатора
для полимерных материалов..... 66

Фам Ким Дао, Навроцкий В. А., Гайдадин А. Н., Горковенко Д. А.

- Коагуляция латекса натурального каучука
поли-N, N'-диаллил-N, N'-диметиламмоний хлоридом..... 70

Кудашев С. В., Арисова В. Н., Кусик Ю. С., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф.

- Получение и исследование структуры композита
полифторированного спирта и монтмориллонита..... 74

| | |
|--|----|
| <i>Дербишер Е. В., Черткова М. В., Дербишер В. Е., Долгов А. И.</i> Сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты как модификатор бетонных смесей..... | 77 |
| <i>Климов В. В., Ретин С. А., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А.</i> Исследование устойчивости супергидрофобных свойств поверхности алюминия, модифицированной сополимерами фторалкилметакрилатов..... | 82 |
| К сведению авторов..... | 91 |

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

УДК 678.01

*В. Ф. Каблов***РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
С ФУНКЦИОНАЛЬНО-АКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ****Волжский политехнический институт (филиал)
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет»**

E-mail: vkablov5i@gmail.com

Представлен обзор научно-исследовательских работ по созданию полимерных материалов с функционально-активными компонентами с использованием системного подхода, термодинамического и функционально-физического анализа.

Ключевые слова: полимеры, эластомеры, биополимеры, гибридные полимеры, теплозащитные материалы, огнезащита, адгезия, микроволновое воздействие, модификаторы, технологические добавки, сорбенты, микроволокна, функционально-активные компоненты, наполнители.

Введение

В статье представлен обзор научно-исследовательских работ по созданию полимерных материалов с функционально-активными компонентами с использованием системного подхода, термодинамического и функционально-физического анализа.

Разработки велись по научному направлению получения полимерных материалов на базе неравновесных систем с функционально-активными компонентами, способных к целенаправленному изменению и реализации защитных физико-химических превращений при воздействии внешних эксплуатационных факторов.

На основе системного подхода, термодинамического и функционально-физического анализа сформированы основные концепции создания неравновесных полимерных систем с функционально-активными компонентами, использующих внешние эксплуатационные воздействия для стабилизирующих физико-химических превращений и структурных изменений. Выявлены условия протекания процессов самоорганизации и самоадаптации эластомерных систем с точки зрения материального и энергетического обмена с внешней средой, состава и протекания физико-химических процессов. Разработки и исследования велись в целях соз-

дания эластомерных материалов, работающих в экстремальных условиях (тепло-, огне-, агрессивостойкие материалы, антифрикционные материалы), полимерных материалов с реакционноспособными компонентами и наномикрорегерогенными добавками, водосодержащих полимерных материалов пониженной горючести и водонабухающих резин для изделий буровой техники, получения элементоорганических антипиренирующих и адгезионных соединений, технологических активных добавок для производства шин и резинотехнических изделий, материалов с модифицированными наполнителями, в том числе с меняющими свою структуру при внешних воздействиях (слоистые, вспучивающиеся и т. п. наполнители), полыми микросферами, карбидом кремния, нитридом бора, модифицированными микроволокнами и наночастицами, гибридные полимеры на основе биополимеров и синтетических полимеров, получение сорбентов для очистки воды, селективного извлечения металлов из сточных вод и ликвидации аварийных разливов нефти. Для получения материалов использовались такие технологии, как микроволновое (СВЧ), лазерное, ультрафиолетовое излучения, обработка плазмой и высокотемпературным воздействием и высокими давлениями. Кроме того, использовались

информационные технологии и разработанные нами программные средства и информационные системы.

При реализации научного направления была разработана концепция системной технологии эластомерных материалов.

Существенное усложнение современных материалов требует использования системного подхода. Системная технология эластомерных материалов использует формализованные методы системного подхода к описанию и разработке материалов как систем, сочетание принципов теории систем и неравновесной термодинамики, особенно термодинамики открытых систем, методы кинетики нелинейных процессов и синергетики,

с современными математическими и компьютерными методами обработки данных и информации. Основные положения системной технологии впервые изложены в работах [1–3, 5–6].

Системная технология является дополнительным методологическим подходом к физико-химическим исследованиям. Стратегия разработок на основе взаимодополняющих подходов представляется наиболее эффективной. В значительной степени это будет определяться и теоретической разработкой системной технологии как научного направления.

На рис. 1 показана взаимосвязь основных проблем материаловедения и выбора полимерного технического материала (ТМ) для изделия.

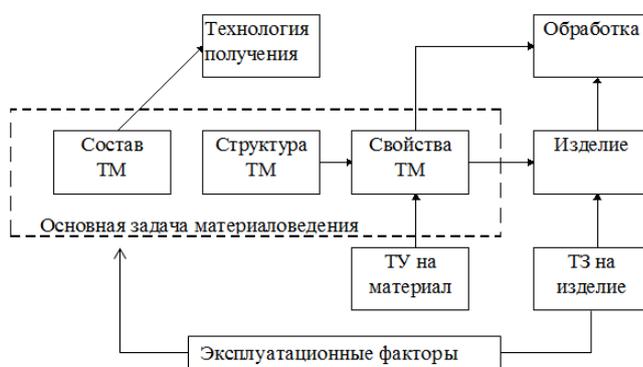


Рис. 1. Взаимосвязь основных проблем материаловедения и выбора полимерного технического материала (ТМ) для изделия

В рамках указанного научного направления решены следующие задачи:

На основе системного подхода, термодинамического и функционально-физического анализа сформированы основные концепции создания неравновесных эластомерных систем с функционально-активными компонентами, использующих внешние эксплуатационные воздействия для стабилизирующих физико-химических превращений и структурных изменений. Выявлены условия протекания процессов самоорганизации и самоадаптации эластомерных систем с точки зрения материального и энергетического обмена с внешней средой, состава и протекания физико-химических процессов. [1–3, 6–14].

Современные термодинамические методы могут применяться не только для выявления возможности или невозможности протекания процессов, но и как методы, позволяющие найти новые технические решения.

Полимерный материал, эксплуатирующийся при повышенных температурах, в агрессивных средах, в условиях интенсивного трения и других интенсивных воздействиях, можно рассматривать как неравновесную открытую систему, то есть систему, обменивающуюся со

средой веществом (или энергией) [5–6]. Обмен веществом и энергией осуществляется за счет теплопроводности, диффузии среды в материал, низкомолекулярных добавок и продуктов термической и химической деструкции из полимерной матрицы. В этих условиях материал как система находится в неравновесном состоянии и удаление от равновесия тем больше, чем интенсивнее воздействие на материал и соответственно интенсивнее массо- и энергообмен со средой. Наличие реакционноспособных компонентов в материале увеличивает отклонение от равновесия и приводит к большей интенсивности массо- и энергообмена.

Для открытой системы общее изменение энтропии dS определяется следующим выражением:

$$dS = diS + deS \quad (1)$$

где diS – изменение (производство) энтропии внутри системы, обусловленное необратимыми процессами, deS – поток энтропии, обусловленный обменом энергии и вещества с окружающей средой.

Важно, что энтропия открытой системы может уменьшаться за счет отдачи энтропии

в среду ($deS < 0$) и при условии, что $|deS| > |diS|$. Тогда, несмотря на то что $diS > 0$ (в соответствии со вторым законом термодинамики), общее изменение энтропии системы $dS < 0$.

Уменьшение энтропии открытой системы означает, что в такой системе начинают протекать процессы самоорганизации, упорядочивания, формирования особых пространственно-временных диссипативных структур, поддерживающих устойчивое состояние системы.

На основе термодинамического анализа процессов, происходящих в теплозащитных материалах (ТЗМ), показано, что ТЗМ в высокотемпературных тепловых потоках можно рассматривать как неравновесную систему, в которой может происходить адаптационное структурообразование (образование пористой вспученной структуры, формирование градиентных слоев с различным составом в зависимости от температурной зоны и другие структурные процессы). Структурообразование в материале зависит от кинетики процессов (темпа нагрева), влияния масштабных факторов и ряда критических параметров [2, 3, 7–16].

Предложено формализованное описание неравновесных эластомерных систем с функционально-активными компонентами как систем, осуществляющих преобразование внешних эксплуатационных воздействий во внутренние физико-химические превращения в материале. Формализованное описание на основе потоковых функциональных структур и обобщенных физико-химических операций преобразования позволяет во взаимосвязанном виде представить организацию энергетических и материальных потоков [2, 3, 5, 6].

Исследовано использование поликонденсационноспособных мономеров (ПКСМ) и поликонденсационноспособных соединений (ПКСС) в качестве функционально-активных компонентов эластомерных материалов. Изучена кинетика протекания поликонденсации в эластомерной матрице во время вулканизации. Исследовано влияние ингредиентов резиновых смесей на процесс поликонденсации. Показано, что поликонденсация в эластомерных системах может протекать ускоренно вследствие межфазного механизма проведения процесса и каталитического влияния ингредиентов. Изучено влияние ПКСМ различных типов (дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов, дигидридов, многоатомных фенолов, аминов, галогенангидридов, фтор-, кремний-, фосфор-, адмантансодержащих и др.) на физико-механические свойства эластомерных материалов. Обосновано использование ПКСМ для поверхност-

ной и объемной модификации с получением градиентных неравновесных систем с оптимально организованной пространственной структурой. Получены материалы нового типа с динамически изменяющейся структурой [2, 3, 10–12, 17–21].

Важной особенностью поликонденсационноспособных систем является их термодинамическая неравновесность. Неравновесность поликонденсационных систем заключается, прежде всего, в том, что эти системы практически на любой стадии содержат функциональные группы, способные к дальнейшим превращениям (как к росту макромолекулы, так и к обратимой реакции). Это позволяет осуществлять поликонденсацию в эластомерной матрице не только при вулканизации, но и в вулканизате при термическом воздействии на него, например, при термическом высокотемпературном старении [9].

Выделение низкомолекулярного продукта, экзо- и эндотермические эффекты позволяют отнести поликонденсационноспособные системы к открытым системам. Таким образом, резины (как вулканизованные, так и невулканизованные) с ПКСМ необходимо рассматривать как открытые неравновесные системы. Протекание процесса поликонденсации сопровождается уменьшением энтропии вследствие образования полимерной фазы.

Отрицательный поток энтропии увеличивается с организацией удаления из системы высокоэнтропийного (неупорядоченного) низкомолекулярного продукта. В результате этого возникают термодинамические предпосылки возникновения процессов самоорганизации в системе. В силу того, что тепловые эффекты поликонденсации (Q), как правило, невелики (так для полиэтерификации Q порядка 10 кДж/моль), а удаляющийся низкомолекулярный продукт (обычно вода) уносит сравнительно много тепла, то при рассмотрении открытой системы, процесс протекает как эндотермический. Это подтверждается, в частности, данными дифференциально-термического анализа.

Отвод воды из зоны реакции смещает равновесие вправо. В соответствии с принципом Ле-Шателье повышение температуры сдвигает эндотермические реакции в сторону поглощения тепла, то есть в сторону образования полимера. В этом плане введение ПКСМ в резины представляет интерес с точки зрения создания самоохлаждающихся резин для теплозащитных материалов. Следует отметить, что как ПКСМ, так и образующиеся из них олигомеры имеют активные функциональные группы, способные

оказывать влияние на физико-химические процессы в резинах, в частности, на термоокислительное старение. Так, существует корреляция между количеством карбоксильных групп в резине с ПКСМ и коэффициентом старения резины при 165 С.

На примере системы адипиновая кислота (АК) – диэтиленгликоль (ДЭГ) экспериментально установлено, что в высокоэластичной матрице каучука полиэтирификация может протекать как с большей, так и с меньшей скоростью, чем при осуществлении синтеза полиэфиров в расплаве [20–21]. Установление этого факта позволяет говорить о принципиально отличных кинетических особенностях протекания поликонденсации в полимерной среде по сравнению с поликонденсацией в расплаве.

С позиций неравновесных систем исследованы совмещенные эластомерные системы (каучук–каучук, каучук–пластик и каучук–олигомер). Впервые показана роль относительного сродства совмещенных полимеров на формирование структуры и физико-механические свойства. Показано, что многие совмещенные системы находятся в неравновесном состоянии – в условиях незавершенного фазового расслоения. Устойчивость таких систем поддерживается высокой вязкостью системы и фазовой структурой с разветвленной поверхностью, а также вулканизационной сеткой. Неравновесность совмещенных систем позволяет более легко регулировать их свойства функционально-активными компонентами и технологическими приемами [2, 3, 22–25]. На основе совмещенных систем были получены агрессивостойкие и антифрикционные композиции, маслобензостойкие резины с невымываемыми олигомерными пластфикаторами, а также композиции с высокой динамической выносливостью, внедренные в промышленность.

Принципиально новыми являются разработанные способы улучшения эксплуатационных свойств материалов внешними управляющими воздействиями на основе принципа сопряжения термодинамических сил и потоков различной природы в соответствии с принципом Онзагера [2, 3, 7, 8].

При реализации научного направления проводился анализ экстремальных режимов эксплуатации при высокотемпературных, разрушающих воздействиях, износе, воздействии агрессивных сред, электромагнитных высокочастотных полей и других воздействий. При

экстремальных режимах поведение материалов подчиняется нелинейным кинетическим зависимостям, в том числе бифуркационным. В последнем случае системы способны принимать несколько состояний при одних и тех же значениях воздействующих факторов [2, 3, 7, 9–11, 14–16].

Исследованы многокомпонентные материалы с низкомолекулярными, реакционноспособными добавками и наполнителями, меняющими свою структуру при внешних воздействиях (слоистые, вспучивающиеся и т. п. наполнители) описываются как неравновесные открытые термодинамические системы, способные активно взаимодействовать с эксплуатационной средой и перестраивающие свою структуру при эксплуатационных воздействиях, значения которых превышают некоторые пороговые значения. Разработаны материалы с адаптационными свойствами. В основе создания таких материалов лежит использование принципа Ле Шателье в физико-химических системах, согласно которому внешнее воздействие вызывает физико-химические превращения, уменьшающие эффект этого воздействия. Важное значение имеет организация физико-химических превращений, уменьшающих степень внешних воздействий в различных слоях полимерного изделия [2, 3, 7–14, 27, 32–33, 43–51, 55–57, 60, 99–106, 108, 110].

Рассматривается создание при модификации на макромолекулах центров с различной архитектурой – целенаправленный молекулярный дизайн по созданию функционально-активных центров на макромолекулах каучуков. При целенаправленной модификации функционально-активными компонентами удастся сформировать наногетерогенную структуру самого полимера с микрофазовым расслоением и ассоциацией участков макромолекул. Данный подход был применен, в частности, к созданию адгезионно-активных материалов (см. раздел «Разработки в области адгезии»).

Эффективным приемом является компаудирование нескольких компонентов в синергические смеси, молекулярные комплексы, нано- и микрогетерогенные частицы. Компаудирование позволяет эффективно регулировать хронодинамику и пространственное распределение действующих компонентов (см. разделы «Огнетеплозащитные эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации», «Создание огнезащитных полимерных покрытий и материалов с пониженной горючестью»)

и «Синтез технологических добавок для эластомеров на основе лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС) в расплаве ε-капролактама»).

Поскольку протекание всех процессов изменения свойств и разрушения полимерных материалов протекает как гетерогенный процесс, формирование оптимальной нано-микроразнообразной структуры материала является важнейшим условием. Рассматриваются способы создания различной структуры как непосредственно при приготовлении материала, так и в процессе эксплуатации (динамическое формирование структуры). Масштабы гетерогенных образований в материале должны быть соразмерны особенностям протекающих в материале физико-химических превращений[2, 3, 5–16].

ОСНОВНЫЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ

Создание теплозащитных полимерных материалов (ТЗМ) огнезащитных и огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ)

Весьма важной является проблема создания высокоэффективных теплозащитных полимерных материалов (ТЗМ) огнезащитных и огнетеплозащитных материалов (ОТЗМ), применяемых в различных областях техники – энергетике, нефтедобывающей и химической промышленности, строительстве, судостроении, авиационной и ракетной технике. Особенно остро эта проблема стоит при создании материалов, рабо-

тающих в экстремальных условиях эксплуатации при температурах выше 1000 °С, когда ТЗМ осуществляют свою функцию за счет термического разрушения полимера.

Одной из концепций, проводимых нами, является убеждение необходимости создания эндотермических физико-химических эффектов по всему сечению образца – прохождение температурных фронтов должно сопровождаться «встречными» ФХЭ, начиная с температуры 373 К (допустимой температуры необогреваемой стенки). Структура ТЗМ в высокотемпературных слоях предопределяется ФХЭ в низкотемпературных, такова особенность системогенезе ТЗМ в неравновесных температурных полях. При создании таких материалов использовались ПКСМ, полимеризационноспособные соединения, фосфорборсодержащие соединения, смолы, вспучивающийся графит, перлит, карбид кремния, оксид циркония, нитрид бора, полые микросферы, водосодержащие добавки, микродисперсные углеродные волокна и нано- и микрогетерогенные и другие добавки; использовалось создание новых структур, в том числе слоистых структур, для обеспечения стойкости к высоким температурам и эрозионным газовым потокам.[3, 4, 9–14, 27, 43–51, 60, 99–106, 108–110].

На рис. 2 показаны физико-химические превращения, протекающие в теплозащитном материале (ТЗМ) при высокотемпературном (гипертепловом) воздействии.

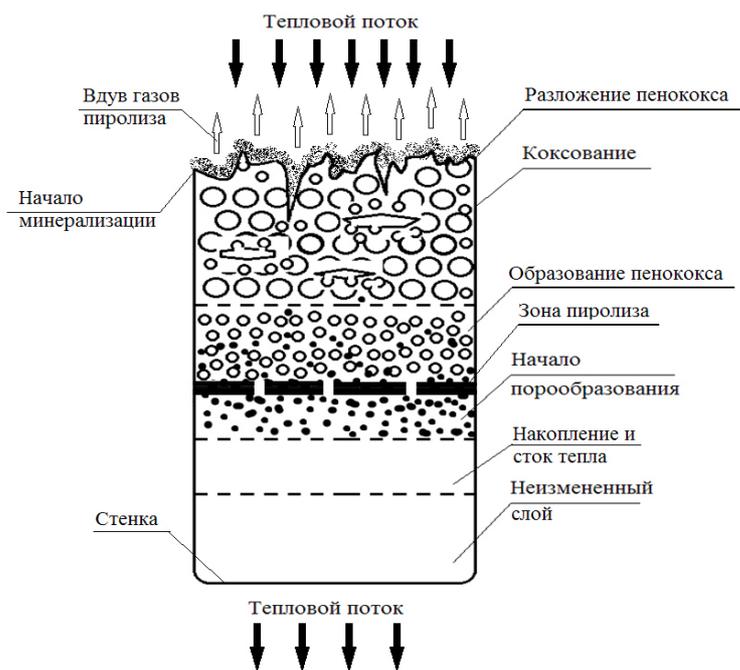


Рис. 2. Физико-химические превращения, протекающие в теплозащитном материале (ТЗМ) при высокотемпературном воздействии

В результате выполненных работ созданы материалы для гипертепловых условий эксплуатации (для температур от 1000 °С до температур свыше 3000 °С). Ведутся также разработки температуростойких эластомерных материалов для металлургической промышленности и судостроения.

Создание огнезащитных полимерных покрытий и материалов с пониженной горючестью

Были разработаны высокоэффективные модификаторы на основе фосфорборсодержащих соединений (ФБС) и олигомеров (ФБО) для снижения горючести полимеров различных классов. Большой вклад в создание этих соединений внес канд. хим. наук С. Н. Бондаренко. Ряд работ в этом направлении проводился совместно с кафедрой ТВВМ ВолгГТУ под руководством профессора О. И. Тужикова [3, 4, 10–14, 26–27].

Механизм действия разработанных ФБС заключается в создании защитного вспученного коксового слоя на поверхности покрытия при воздействии пламени.

Были разработаны способы снижения горючести целлюлозных материалов, поливинилового спирта, пенополистирола, полиамидных и полиэфирных волокон, перхлорвинилового смолы и других полимеров, разработаны огнезащитные покрытия с ФБС для стеклопластиков, металлов и резин. Разработана рецептура новых модифицирующих и огнезащитных пропиточных составов и технология пропитки для нитей на основе ФБС. Технология позволяет проводить пропитку в водных средах при комнатных температурах. Разработанные составы можно рекомендовать к использованию в огнезащищенных армированных резинокордных изделиях, например, в конвейерных лентах для шахт, а также в композиционных материалах на основе смол и пластиков [27–44].

Характеристики фосфорсодержащих добавок могут быть улучшены путем синтеза новых полифункциональных интумесцентных систем на основе фосфор-, бор-, азот-, галогенсодержащих соединений, при совместном введении которых в полимерные связующие наблюдается синергический эффект, заключающийся в реализации эффектов вспучивания и образования защитного коксового слоя. Так, например, были разработаны покрытия на основе перхлорвинилового смолы ПХВС, модифицированной ФБС и интеркалированным терморасширяющимся

графитом для огнетеплозащиты изделий из стеклопластика. Введение в покрытие наноструктурированного интеркалированного графита в количестве 0,1–0,5 % совместно с ФБС сопровождается повышением коэффициента вспучивания с 6,5 до 11,5 раз и упрочнением коксового слоя [43–44].

Был получен и ряд других технических решений по получению материалов с пониженной горючестью, в том числе водосодержащие полимерные материалы, содержащие частицы гидрофильного полимера с содержанием воды свыше 50 %, кристаллогидраты, белки, вспучивающиеся добавки на основе фосфатов и борорганических соединений, материалы на основе поливинилхлорида с новыми антипиреными системами.

Разработаны огнестойкие композиты, содержащие гидрофильный наполнитель – набухший в воде сшитый полиакриламид, позволяющий обеспечить огнезащитный эффект. При воздействии пламени на композиты, содержащие гидрофильный наполнитель происходят своеобразные микровзрывы и выделение огнегасящей жидкости – воды в зону горения. Еще больший эффект получается при набухании частиц гидрофильного полимера в растворе фосфорборсодержащих соединений [45–49].

Повышение стойкости полимерных материалов к термоокислительному старению и высокотемпературному воздействию

Стойкость к термоокислительному старению и высокотемпературному воздействию является важным свойством как для ОТЗМ, так и для материалов, эксплуатирующихся в течение длительного времени.

Исследованию особенностей поведения эластомерных материалов при высокотемпературном воздействии был посвящен ряд наших работ [15–16, 52–53], а также работы по исследованию различных функционально-активных соединений в качестве стабилизаторов термоокислительного старения, в том числе, на основе аминоксидных олигомеров (полифункциональные модификаторы КПА и др.) [54], а также комплексных соединений капролактама (см. раздел «Синтез технологических добавок для эластомеров на основе лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС) в расплаве ϵ -капролактама»).

Была также проведена разработка температуростойких эластомерных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков, модифи-

цированных высокодисперсными частицами металлов. Работа выполнялась совместно с Южным научным центром РАН под руководством академика И. А. Новакова.

Впервые непосредственно в матрице эластомера при высоких сдвиговых деформациях синтезированы наночастицы металлов переменной валентности, что обеспечивает улучшение диспергирования наночастиц в эластомерной матрице, ее модификацию и повышение термической устойчивости эластомера и композиций на его основе.

Модификация наиболее эффективна для эластомерных материалов, предназначенных для работы в условиях экстремального высокотемпературного старения (теплозащитные покрытия, изделия буровой техники и металлургического оборудования) [55–57].

Перспективным направлением в области защиты полимеров от термоокислительного старения являются проводимые нами совместно с кафедрой ПЭБЖ ВолгГТУ работы по использованию биоантиоксидантов и других биологически активных соединений.

Разработки в области адгезии

Предложены научно обоснованные принципы создания высокоэффективных клеевых составов и покрытий с улучшенными адгезионными свойствами, модифицированных элементосодержащими соединениями с адгезионно-активными группами, расширены представления о механизмах, протекающих при формировании адгезионного контакта.

Установлены закономерности формирования клеевых структур и их влияние на адгезионную прочность составов на основе модифицированных каучуков, заключающиеся в образовании адгезионно-активных центров на макромолекуле полимера, способных к различным видам межмолекулярного взаимодействия, приводящих к формированию развитой межфазной поверхности за счет микрофазного расслоения и увеличению глубины диффузионного слоя в зоне адгезионного контакта.

Предложен новый класс адгезионных добавок – соагентов адгезии, диффундирующих в переходный слой и обеспечивающих дополнительное межмолекулярные взаимодействия между адгезионным слоем и подложкой. Разработаны способы усиления клеевого и переходного слоев полимерными, минеральными и углеродными микроволокнами.

Разработаны адгезионные покрытия с высокой динамической выносливостью, озоностойкостью, которые позволяют защищать от озонового и термоокислительного старения боковины сельскохозяйственных, авиационных шин и другие резинотехнических изделия и использоваться для «залечивания» микротрещин, образующихся в результате озонового старения.

Результаты работ обобщены в монографии [58], докторской диссертации Н. А. Кейбал [59], а также в ряде публикаций [60–66].

Использование микроволнового (СВЧ), лазерного и плазмохимического воздействия при создании и вторичной переработке полимерных материалов

В связи с расширением использования новых способов энергетического, волнового воздействия в различных частотных диапазонах, плазменной обработки и других способов физического и физико-химического воздействия, появляется возможность в создании новых высокотехнологичных способов модификации каучуков и компонентов полимерных материалов. Предложена физико-химическая модификация каучуков с использованием микроволнового и плазмохимического воздействия [67–68].

Исследовано влияние микроволнового и плазмохимического воздействия на физико-механические и адгезионные свойства каучуков и композиций на их основе. Воздействие микроволнового излучения на каучуки способствует активации химических превращений в эластомерных материалах, в том числе избирательного воздействия на полярные модифицирующие агенты. СВЧ-обработка существенно ускоряет реакции поликонденсации и реакции фосфорборатосодержащих соединений в эластомерной матрице.

Разработана модификация СВЧ-установки, позволяющая проводить регулируемое импульсное воздействие на материал. Установлено влияние на скорость нагрева полимеров непрерывного и импульсного режимов микроволнового воздействия, а также мощности излучения, удельной энергии, получаемой образцом, времени обработки и массы образца. Показано, что плазмомодифицированные каучуки более интенсивно активируются СВЧ-воздействием, что позволяет улучшить их адгезионные свойства.

Разработаны энергоэкономичные и скоростные способы вторичной переработки резин действием СВЧ-излучения, а также получения эластомерных материалов из резиновой крошки [69–72].

Проводились также работы по использованию других видов физического воздействия, в том числе проводилась разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий, полученных с использованием излучения лазера и модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК- и УФ-излучения [73–74].

Разработаны также новые методы испытания полимерных материалов в гипертепловых воздействиях (до температуры 6000 °С и больше), эрозионном воздействии высокотемпературных газовых потоков, СВЧ и плазменном воздействии и другие методы испытаний.

Синтез и свойства гибридных полимеров и олигомеров, содержащих звенья пептидов и углеводов

Особый интерес представляет новый класс полимеров – гибридные полимеры, содержащие звенья органической и неорганической природы и сополимеры на основе синтетических полимеров и биополимеров. Данные полимеры могут сочетать свойства полимеров и наночастиц, синтетических полимеров и биополимеров, проводников и изоляторов и др. Биосинтетические гибридные полимеры, содержащие звенья природных соединений, благодаря доступной возобновляемой сырьевой базе для их синтеза (белки, углеводы), а также нетоксичности, высокой функциональности, сорбционной активности, пониженной горючести и естественной деградации в природных условиях являются перспективными для использования во многих областях. В разработку данного направления большой вклад внес Д. А. Кондруцкий.

1. Разработаны способы синтеза и исследованы свойства новых гибридных полимеров и олигомеров, содержащих звенья пептидов и углеводов; выявлена взаимосвязь между природой функциональных блоков, условиями синтеза и комплексом свойств гибридных полимеров.

2. Синтезированы новые гибридные полимеры, содержащие звенья пептидов (координационные алюмоборсодержащие полипептиды и фосфорсодержащие полипептиды) и новые гибридные олигомеры, содержащие звенья углеводов (олигоуретаны на основе сахарозы и 1,6-гексаметилендиизоцианата). Полученные гибридные алюмо-борсодержащие полипептиды исследованы в качестве огнетеплозащитных покрытий. Установлено, что древесина, покрытая пленкой алюмоборсодержащих полипепти-

дов толщиной 0,3–0,5 мм, обладает высоким кислородным индексом (53 %) и относится к разряду трудногорючих материалов.

3. Методами фосфометилирования аминогрупп белковых субстратов в мягких условиях получены новые гидрофосфорильные производные полипептидов (фосфорсодержащие полипептиды). Метод темплатного синтеза фосфорсодержащих полипептидов позволил получить продукт с селективными сорбционными свойствами к данному металлу. Темплатные фосфорсодержащие полипептиды рекомендованы в качестве сорбционных материалов для селективного разделения растворов, содержащих катионы меди и никеля и других металлов, в том числе редких и драгоценных металлов, например, в гидрометаллургии [75–80].

Полимолекулярные комплексы хитозана

Хитозан является перспективным биоматериалом будущего. Интерес к нему связан с уникальными свойствами, такими как биосовместимость, биодеструкция, физиологическая активность при отсутствии токсичности, доступность сырья (хитин беспозвоночных) для его получения. Поскольку хитозан обладает большей способностью к межмолекулярным взаимодействиям, то одним из наиболее эффективных способов улучшения его характеристик является образование полимолекулярных комплексов (ПМК) с другими биополимерами и синтетическими полимерами.

Получены и исследованы ПМК на основе хитозана с синтетическими и биополимерами – поливиниловым спиртом, метилцеллюлозой, белками молочной сыворотки и желатином. ПМК обладают повышенной сорбционной способностью к ионам металлов и органическим соединениям, огнестойкостью и повышенными теплозащитными свойствами. Проведено компьютерное моделирование конформационных и геометрических характеристик ПМК. Показано, что процесс сорбции ионов металлов и органических веществ происходит в макромолекулярных полостях наночастиц ПМК. Разработаны сорбенты на основе ПМК для очистки воды от ионов металлов, нефтепродуктов, токсичных органических веществ и извлечения белков из молочной сыворотки. Полученные пленки из полимолекулярных комплексов способны долгое время удерживать воду (до 85 %), что позволяет использовать их в качестве эффективных огнезащитных покрытий. Получены кормовые добавки из ПМК для рыбы и птицы, увели-

чивающие выживаемость и привес, разработаны ПМК на основе хитозана и белков для получения кремов и средств защиты кожи [80–82].

**Синтез технологических добавок
для эластомеров на основе лактамсодержащих
молекулярных комплексов (ЛСМК)
и комплексных соединений (ЛКС)
в расплаве ϵ -капролактама**

В основе синтеза лактамсодержащих молекулярных комплексов (ЛСМК) и комплексных соединений (ЛКС), разрабатываемых доцентом А. Ф. Пучковым с сотрудниками, лежит неординарная способность к конформизму ϵ -капролактама ко многим органическим и неорганическим соединениям. Некоторые бинарные и тройные системы ϵ -капролактама с этими веществами настолько подвижны, что остаются жидкими при отрицательных температурах. При нормальных условиях их вязкость находится в пределах 30–300 сПз. В таком случае исследуемые системы оказываются весьма пригодными для синтеза ЛСМК и ЛКС. Являясь дисперсионной средой, бинарные расплавы ϵ -капролактама способны затем переходить в лигандную сферу ЛКС. Оказывая незначительное влияние на процесс структурирования каучука, они способны, проявляя синергизм в защитном действии, более длительное время сохранять эластомеру свойства при термоокислительном старении.

Синтезированные, таким образом, в расплаве ϵ -капролактама ЛСМК и ЛКС в настоящее время нашли применение в производстве шин и РТИ. Наибольшее использование находят противостарители (I), блокированные полиизоцианаты (II), повышающие адгезию в резинорезиновых композициях, и технологические добавки (III): ПРС-1(I), ПРС-1N(I), БКПИЦ-ДБС(II), БКПИЦ-ДБСП(II), НПА-БорZ(II), ПД-1(III), диспрактол КС-БП(III) [84–92].

**Ингредиенты полифункционального
действия на основе азометинов**

Азометиновые соединения способны проявлять в составе эластомерных композиций полифункциональные свойства, выполняя одновременно функции ускорителей вулканизации, стабилизаторов и промоторов адгезии. Синтезирован ряд новых азометиновых соединений. Вулканизаты с соединениями азометинов обладают повышенной усталостной выносливостью не только за счет образования полисульфидных связей, но и за счет действия азометинов как стабилизаторов, что позволяет получать вулка-

низаты, обладающие как высокой динамической выносливостью, так и высокой термоокислительной устойчивостью.

Большой вклад в разработку этого направления внесла О. М. Новопольцева, которая защитила докторскую диссертацию на эту тему под руководством академика И. А. Новакова. Синтез соединений проводился на кафедре ТОНС ВолгГТУ под руководством профессора Ю. В. Попова [93–97].

**Применение нано- и микрогетерогенных
модификаторов, добавок и новых наполнителей**

Были проведены работы по получению и применению нано- и микрогетерогенных модификаторов и добавок, а также новых наполнителей для эластомерных композиций. Изучено применение в ОТЗМ микродисперсного карбида кремния, катализирующего процесс коксообразования полимерной матрицы при воздействии пламени и образующего в поверхностных слоях материала защитные «чешуйчатые» структуры [98–110]. Одним из перспективных компонентов эластомерных огне- и теплозащитных материалов являются алюмосиликатные микросферы, позволяющие снизить плотность и теплопроводность композиций. Перспективным для повышения эффективности ОТЗМ является использование вспучивающегося перлита, микродисперсных углеродных волокон и других функционально-активных наполнителей. Были выполнены также работы по использованию нано- микрогетерогенных добавок в эластомерных материалах и проведено совершенствование технологии смешения резиновых смесей с наполнителями [111–114].

Информационные технологии

Разработка сложных многокомпонентных материалов требует проведение математического моделирования и применения современных программных средств.

В организованной под руководством автора в ВолгГТУ лаборатории информационных технологий, были выполнены разработки по автоматизированному проектированию рецептур резин и созданию банков данных по рецептурам резин, ингредиентам, патентам, а также по созданию специализированного программного обеспечения по получению зависимостей «состав–свойство» (расчет физико-механических и теплофизических показателей по составу многокомпонентных материалов), прогнозированию физико-химических показателей по хи-

мической структуре полимеров. Разработанные информационные системы нашли широкое применение на заводах резиновой промышленности. В дальнейшем работы в этом направлении были продолжены в ВПИ на кафедре ВТПЭ с использованием современного программного обеспечения [5, 6, 9, 51, 113–125].

Разработанный совместно с АО ЦНИИСМ программный комплекс, а также разработанный нами один из его вариантов позволяет учитывать более 18 факторов, связанных с самим процессом нагрева и характеристиками материала. [3, 9, 124]. Были разработаны 3D-анимация ряда физико-химических процессов в полимерных материалах- теплового разрушения и технологических процессов- и молекулярных системах, в том числе, процессы конформационных превращений, избирательной сорбции, молекулярных устройств (оригинального наноробота врача [125]) и др.

Была разработана автоматизированная система поддержки процесса проектирования рисунков протекторов пневматических шин [118].

В монографии [5] обобщен опыт по применению статистических методов, математического моделирования и информационных технологий (ИТ) в области переработки полимеров, начиная с планирования эксперимента, применения статистических методов, математического моделирования и заканчивая разработкой информационных систем и систем автоматизированного проектирования рецептур многокомпонентных полимерных материалов.

Совместно с П. М. Васильевым выполнены работы по прогнозированию свойств ингредиентов резин по химическому строению [119–121].

Появление 3D-принтеров открывает принципиально новые возможности в компьютерном дизайне полимерных материалов, реализовать различные структуры в полимерных материалах посредством 3D-печати. Нами спроектированы 3D-модели и напечатаны на изготовленных в институте 3D-принтерах полимерные материалы со сложной микроструктурой, в том числе получены микропористые и самоармированные полимерные материалы. Можно получить чрезвычайно большое разнообразие макро- и микрогетерогенных структур с элементами практически любой формы. Кроме того, ведется изготовление методом 3D-печати изделий сложной геометрической формы с диаметром до 800мм и толщиной до 40мм. Метод позволяет отказаться от изготовления чрезвычайно до-

рогостоящих металлических пресс-форм и добиться существенного снижения материалоемкости изделия [122–123].

Разработки полимерных материалов в области промышленной экологии

Были разработаны сорбенты и нефепоглотители для ликвидации аварийных разливов нефти и очистки сточных вод, а также модификаторы резин и отвердители для композиций эпоксидных смол на основе отходов производства, компоненты для резиновых смесей и пигменты на основе отработанных катализаторов, а также композиции для ремонта дорог с использованием нефтешламов и другие разработки [124–132]. Обзор работ в области промышленной экологии и перечень публикаций по экологической тематике приведен в монографиях [126–127]. В работе [127] дан обзор современных огнетушащих средств и способов, в том числе разработанных нами, для тушения и предотвращения лесных пожаров.

Заключение

При выполнении научно-исследовательских работ сотрудниками кафедры опубликовано свыше 1500 монографий, статей, учебных пособий, тезисов докладов и других публикаций, получено свыше 240 патентов (библиография публикаций и патентов представлена на сайте ВолГТУ в публикациях автора статьи и его соавторов. – <http://library.vstu.ru/>).

На основе полученных результатов составлены ТУ, техрегламенты на ряд материалов и модификаторов, а также организован их промышленный и опытно-промышленный выпуск.

Благодарность

Выражаем благодарность за помощь в работе и плодотворное сотрудничество академику РАН И. А. Новакову, чл.-корр. РАН А. Н. Озерину, д-ру хим. наук Г. Е. Заикову, д-ру хим. наук О. И. Тужикову, д-ру хим. наук В. В. Чапуркину, д-ру хим. наук Б. С. Орлинсону, д-ру техн. наук А. А. Кулькову, канд. хим. наук Ю. В. Антипову, д-ру техн. наук В. Л. Страхову, д-ру техн. наук А. Н. Гарашенко, д-ру техн. наук Е. Э. Потапову и д-ру техн. наук И. М. Агаянцу, канд. хим. наук А. П. Малахо, канд. хим. наук А. Б. Гильман, сотрудникам кафедры ХТПЭ, прежде всего д-ру техн. наук М. А. Ваниеву и канд. техн. наук А. Н. Гайдадину, сотрудникам лаборатории перспективных полимерных материалов Южого центра РАН И. П. Петрюку,

А. Ю. Михайлюк, сотрудникам кафедр физической и аналитической химии и высокомолекулярных соединений, технологии основного органического синтеза, органической химии, технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов ВолгГТУ, сотрудникам ЦНИИСМ, МИТХТ, НИИШП и МГУ, сотрудничество с которыми было весьма плодотворным.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов, В. Ф. Системная технология эластомерных материалов – интеграционные процессы в разработке материалов и изделий / В. Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырье, материалы, технологии : тез. докл. XV Международ. науч.-практ. конф. (г. Москва, 25–29 мая 2009 г.) / НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2009. – С. 4–6.
2. Каблов, В. Ф. Системная технология каучук олигомерных-композиций / В. Ф. Каблов // «Олигомеры–2009»: сб. статей X Международной конференции по физико-химии олигомеров; ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – С. 162–191.
3. Каблов, В. Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами: монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 203 с.
4. Каблов, В. Ф. Огнетеплозащитные эластомерные композиции и покрытия на их основе: учеб. пособие / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 87 с.
5. Каблов, В. Ф. Информационные технологии в разработке и в производстве эластомерных материалов: монография / В. Ф. Каблов, И. М. Агаянц; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2009. – 408 с.
6. Каблов, В. Ф. Технологическая информатика полимерных материалов: учеб. пособие / В. Ф. Каблов; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: Универсал, 1992. – 98 с.
7. Каблов, В. Ф. Использование термодинамики неравновесных процессов при разработке полимерных материалов / В. Ф. Каблов. – Деп. ОНИИТЭХИМ №831-хп89 БУ ВИНТИ. – 1990. – № 1.
8. Каблов, В. Ф. Регулирование свойств эластомерных материалов с функционально-активными компонентами сопряжением термодинамических сил и потоков / В. Ф. Каблов // II Российская научно-практич. конф. резинщиков «Сырье и материалы для резиновой пром-ти»: тез. докл. – М.: НИИШП, 1995. – С. 7–8.
9. Каблов, В. Ф. Компьютерное моделирование экстремальных тепловых явлений в эластомерных материалах / В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 1997. – № 1. – С. 8–10.
10. Каблов, В. Ф. Эластомерные материалы для экстремальных условий эксплуатации с нано-микрорегетерогенными технологическими и эксплуатационными добавками и модификаторами / В. Ф. Каблов // Каучук и резина – 2013: традиции и новации: тез. докл. III Всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 1. – М., 2013. – С. 28–29.
11. Каблов, В. Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов для экстремальных условий эксплуатации / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. А. Кейбал, В. С. Лифанов, Г. Н. Гарашенко // 24 Симпозиум «Проблемы шин и резинотехнических композиций» Москва, 14–18 окт. 2013 г. / ООО НТЦ «НИИШП» [и др.]. – М., 2013. – С. 42–46.
12. Каблов, В. Ф. Теплозащитные полимерные материалы с фосфорборсодержащими компонентами, обеспечивающими защитные физико-химические превращения при экстремальных тепловых воздействиях / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Д. Н. Кондруцкий // 2 Международная научно-практическая конференция «Полимерные материалы 21 века». – Москва, 2007. – С. 53.
13. Каблов, В. Ф. Разработка и исследование огнетеплозащитных материалов с вспучивающимися и микроволокнистыми наполнителями с элементоорганическими модификаторами для экстремальных условий эксплуатации / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, К. Ю. Руденко // Каучук и резина – 2013: традиции и новации: тез. докл. III Всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. – М., 2013. – С. 35–36.
14. Каблов, В. Ф. Основные способы и механизмы повышения огнетеплозащитной стойкости материалов / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, А. Г. Лапина // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 46–60.
15. Каблов, В. Ф. Влияние процесса порообразования на эффективность резиноподобных ТЗМ / В. Ф. Каблов, А. М. Огрель, Ю. Н. Малышев, А. Н. Гарашенко // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. – 1990. – Вып. 5. – С. 30–33.
16. Гарашенко, А. Н. Определение свойств резиноподобных ТЗП, необходимых для проведения математического моделирования их работы / А. Н. Гарашенко, В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин // Вопросы оборонной техники. Серия 15. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. – 2010. – Вып. 4. – С. 47–52.
17. Дербишер, В. Е. Влияние дикарбоновых кислот и их дигидразидов на свойства вулканизации этиленпропиленового каучука / В. Е. Дербишер, В. Ф. Каблов, А. М. Коротева, А. М. Огрель // Каучук и резина. – 1983. – N 1. – С. 24–26.
18. Дербишер, В. Е. Модификация резин на основе бутадиенитрильного каучука производными гидразина с целью повышения их термостабильности / В. Е. Дербишер, В. Ф. Каблов, А. М. Коротева, Р. А. Огрель // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1984. – Вып. 4. – С. 465–469.
19. Каблов, В. Ф. Verwendung polymerisationsfähiger Verbindungen zur Regulierung der Eigenschaften von Gummi / В. Ф. Каблов, В. Е. Дербишер, А. М. Огрель // Plaste und Kautschuk. – Berlin. – 1985. – Vol. 32. – № 5. – P. 163–167.
20. Каблов, В. Ф. Кинетические особенности поликонденсации мономеров, введенных в эластомерную матрицу / В. Ф. Каблов, А. М. Огрель, А. М. Коротева // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1985. – Т. 28, вып. 5. – С. 96–98.
21. Каблов, В. Ф. Zastosowanie monomerow zdolnych do polikondensacji do wytwarzania materialow elastomerycznych pracujacych w warunkach ekstremalnych / В. Ф. Каблов, Г. Е. Заиков // Elastomery. – 2015. – Tom 19, Nr. 2. – С. 9–12.
22. Огрель, А. М. О зависимости свойств резин на основе термодинамически несовместимых каучуков от их морфологии и степени относительного сродства / А. М. Огрель, Н. Н. Кирюхин, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 1978. – N 11. – С. 16–19.
23. Огрель, А. М. Увеличение срока службы резинометаллических втулок введением в рецептуру насыщенного полиэфира / А. М. Огрель, Н. Н. Кирюхин, В. Ф. Каблов, А. В. Авдеев // Каучук и резина. – 1980. – N 6. – С. 41–43.

24. *Огрель, А. М.* Формирование фторлоновых покрытий на резинах / А. М. Огрель, А. М. Хаймович, В. Ф. Каблов // *Химия и химическая технология.* – 1984. – Т. 27, вып. 4. – С. 494–495.
25. *Каблов, В. Ф.* Износостойкие композиционные покрытия для резиновых деталей узлов трения / В. Ф. Каблов, А. М. Хаймович, А. М. Огрель // *Химия и хим. технология.* – 1988. – Вып. 2. – С. 97–100.
26. *Тужиков, О. И.* Эластомеры и пластики с пониженной горючестью / О. И. Тужиков, Т. В. Хохлова, С. Н. Бондаренко и др. – Волгоград : ВолгГТУ, 2005. – 214 с.
27. *Каблов, В. Ф.* Синтез и использование фосфорборазотсодержащих олигомеров для улучшения огнетеплозащитных и адгезионных свойств полимерных материалов / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал // *Олигомеры – 2015* : сб. тр. V Междунар. конф.-школы по химии и физикохимии олигомеров / Ин-т хим. физики им. Н. Н. Семенова РАН, Ин-т проблем хим. физики РАН, ВолгГТУ [и др.]. – Москва ; Черноголовка ; Волгоград, 2015. – С. 76–91.
28. *Каблов, В. Ф.* Properties of Fire-Retardant Coating / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Л. А. Василькова // *Novel Materials* / ed. by Rafiqul Islam. – N. Y. (USA) : Nova Science Publishers, 2013. – P. 61–66.
29. *Головешкина, О. В.* Модификация полиэфирных нитей с целью снижения горючести / О. В. Головешкина, И. Я. Шиповский, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов // *Химические волокна.* – 2011. – № 5. – С. 33–35.
30. *Головешкина, О. В.* Разработка трудногорючих полиэфирных нитей с улучшенным комплексом свойств / О. В. Головешкина, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, И. Я. Шиповский, В. Ф. Каблов // *Химические волокна.* – 2010. – № 6. – С. 27–28.
31. *Гоношилов, Д. Г.* Новые пропиточные огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера и полиакриламида / Д. Г. Гоношилов, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // *Фундаментальные исследования.* – 2011. – № 8 (часть 3). – С. 627–630.
32. *Каблов, В. Ф.* Influence of transition metal compounds on fire and heat resistance of rubber mixtures / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко, К. А. Калинова, Г. Е. Заиков // *Вестник Казанского технологического ун-та.* – 2014. – Т. 17, № 8. – С. 134–135.
33. *Каблов, В. Ф.* Investigation of heat protective polymeric materials containing functional fillers / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко, А. Г. Лапина, В. С. Лифанов, Г. Е. Заиков, Kh. S. Abzal'dinov // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2015. – Т. 18, № 8. – С. 142–144.
34. *Каблов, В. Ф.* Разработка фосфорборазотсодержащего модификатора для эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, А. Е. Митченко, Ю. Ю. Емельянова, Ю. И. Юмагулова, С. П. Варфоломеева // *Клеи. Герметики. Технологии.* – 2015. – № 12. – С. 3–6.
35. *Кейбал, Н. А.* Полиамидные волокна с улучшенным комплексом свойств / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Д. Г. Гоношилов // *Химические волокна.* – 2009. – № 3. – С. 34–35.
36. *Keibal, N. A.* Polyamide fibres with improved properties / N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, V. F. Kablov and D. G. Gonoshilov // *Fibre Chemistry.* – 2009. – Vol. 41. – No. 3. – P. 186–188.
37. *Кейбал, Н. А.* Повышение огнестойкости поликапроамидных волокон / Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко // *Химические волокна.* – 2010. – № 6. – С. 29–30.
38. *Goloveshkina, O. V.* Development of difficultly combustible fibres with an improved set of properties / O. V. Goloveshkina, N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, I. Ya. Shipovskii and V. F. Kablov // *Fibre Chemistry.* – 2011. – V. 42, № 6. – P. 370–372.
39. *Головешкина, О. В.* Модификация полиэфирных нитей с целью снижения горючести / О. В. Головешкина, И. Я. Шиповский, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов // *Химические волокна.* – 2011. – № 5. – С. 33–35.
40. *Гоношилов, Д. Г.* Новые пропиточные огнезащитные составы на основе фосфорборсодержащего олигомера и полиакриламида / Д. Г. Гоношилов, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // *Фундаментальные исследования.* – 2011. – № 8 (часть 3). – С. 627–630.
41. *Goloveshkina, O. V.* Modification of polyester threads to reduce flammability / O. V. Goloveshkina, I. Ya. Shipovskii, S. N. Bondarenko, N. A. Keibal and V. F. Kablov // *Fibre Chemistry.* – 2012. – V. 43. – № 5. – P. 359–361.
42. *Goloveshkina, O. V.* Development of Low-Shrinkage Polyethylene Fibers / O. V. Goloveshkina, I. Ya. Shipovskii, S. N. Bondarenko, N. A. Keibal, V. F. Kablov // *Fibre Chemistry.* – 2014. – Vol. 46, N 4. – С. 254–256.
43. *Лобанова, М. С.* Разработка огнетеплозащитных покрытий для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // *Пластические массы.* – 2013. – № 5. – С. 46–48.
44. *Лобанова, М. С.* Огнезащитные вспучивающиеся покрытия на основе перхлорвинилового смолы для стеклопластика / М. С. Лобанова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, А. Н. Гарашенко // *Известия ЮФУ. Технические науки.* – 2013. – № 8. – С. 207–210.
45. *Каблов, В. Ф.* Огнестойкая композиция для вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной диановой смолы, наполненная окисленным графитом / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Е. В. Кондрашова // *Пластические массы.* – 2003. – № 5. – С. 47–48.
46. *Каблов, В. Ф.* Исследование влияния гидрофильного наполнителя на огнестойкость эпоксидных композитов / В. Ф. Каблов, Г. Е. Заиков, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, А. Г. Степанова // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2013. – Т. 16, № 13. – С. 123–124.
47. *Kablov, V. F.* Influence of Hydrophilic Filler on Fire Resistance of Epoxy Composites / V. F. Kablov, G. E. Zaikov, A. A. Zhivaev, N. A. Keibal, T. V. Krekaleva, A. G. Stepanova // *Advances in Sustainable Petroleum Engineering Science.* – Volume 9 Issue 4.
48. *Каблов, В. Ф.* Огнестойкие водосодержащие эпоксидные композиты / В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, А. Г. Степанова // *Все материалы. Энциклопедический справочник.* – 2014. – № 3. – С. 2–4.
49. *Каблов, В. Ф.* Применение гидрофильного наполнителя для повышения огнестойкости эпоксидных композитов / В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, Е. С. Осипова // *Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 22 (149) / ВолгГТУ.* – Волгоград, 2014. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 13). – С. 97–99.
50. *Каблов, В. Ф.* Применение дисперсных волокнистых наполнителей для повышения адгезионных и теплозащитных свойств эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, К. Ю. Руденко, А. А. Блинов, А. О. Мотченко // *Вестник Казанского гос. технологического ун-та.* – 2015. – Т. 18, № 13. – С. 83–84.
51. *Каблов, В. Ф.* Моделирование поведения огнетеплозащитных водосодержащих полимерных материалов при различных тепловых воздействиях / В. Ф. Каблов, А. А. Живаев, Н. А. Кейбал, Т. В. Крекалева, А. Г. Степа-

- нова // Каучук и резина – 2013: традиции и новации : тез. докл. III Всерос. конф. (Москва, Экспоцентр, 24–25 апр. 2013 г.). Ч. 2. Стендовые доклады / ООО «НИИЭМИ», МИТХТ им. М. В. Ломоносова, ООО НТЦ «НИИШП». – М., 2013. – С. 37.
52. *Гайдадин, А. Н.* Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, Ж. Н. Малышева, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 2–3.
53. *Гайдадин, А. Н.* Порообразование в пространственно-сшитых эластомерах, подвергающихся высокотемпературному воздействию / А. Н. Гайдадин, И. П. Петрюк, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2008. – № 1. – С. 7–10.
54. *Каблов, В. Ф.* Аминосодержащие олигомеры на основе эпоксидной смолы как перспективные стабилизаторы эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. В. Ушакова // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 13–16.
55. *Новаков, И. А.* Модификация эластомерной матрицы частицами металлов переменной валентности для резин, подвергающихся высокотемпературному воздействию / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Сомова // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 5–8.
56. *Новаков, И. А.* Высокотемпературное старение резин на основе этилен-пропиленового каучука, модифицированного частицами металлов переменной валентности / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 13–15.
57. *Новаков, И. А.* Синтез наночастиц меди в матрице этиленпропиленового сополимера / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Е. Михайлюк, Н. А. Сахарова // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, вып. 9. – С. 1480–1485.
58. *Каблов, В. Ф.* Модификация эластичных клеевых составов и покрытий элементсодержащими промоторами адгезии : монография / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Н. А. Кейбал ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 237 с.
59. *Кейбал, Н. А.* Закономерности формирования клеевых структур и их влияние на адгезионную прочность составов на основе хлорсодержащих каучуков, модифицированных аминосодержащими соединениями : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 02.00.06 / Кейбал Наталья Александровна ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – 48 с.
60. *Руденко, К. Ю.* Влияние армирования волокнистыми наполнителями клеев на основе полихлоропрена на адгезионные свойства / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2012. – № 4. – С. 39–43.
61. *Руденко, К. Ю.* Исследование влияния модификации волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеевых составов на основе полихлоропрена / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2012. – № 11. – С. 14–16.
62. *Руденко, К. Ю.* Модификация клеевых составов на основе полихлоропрена волокнистыми наполнителями / К. Ю. Руденко, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 12. – С. 21–22.
63. *Блинов, А. А.* Увеличение теплостойкости клеевых составов на основе полихлоропрена модифицированных волокнистыми наполнителями / А. А. Блинов, К. Ю. Руденко, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 7 (ч. 2). – С. 99–100.
64. *Булгаков, А. В.* Повышение адгезионной прочности композиций на основе ХСПЭ к резинам / А. В. Булгаков, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, И. В. Рассихин // Клеи. Герметики. Технологии. – 2011. – № 7. – С. 14–16.
65. *Руденко, К. Ю.* Исследование влияния плазменной обработки волокнистых наполнителей на адгезионные свойства клеев на основе полихлоропрена / К. Ю. Руденко, Е. С. Володина, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, В. Ф. Каблов, А. Б. Гильман // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 3. – С. 23–26.
66. *Провоторова, Д. А.* Разработка клеевых составов на основе озонированного изопренового каучука для склеивания резин / Д. А. Провоторова, В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 7. – С. 8–10.
67. *Провоторова, Д. А.* Модификация неупрочненных каучуков в низкотемпературной плазме как способ улучшения их адгезионных свойств / Д. А. Провоторова, В. Ф. Каблов, А. Н. Озерин, А. Б. Гильман, М. Ю. Яблоков, В. И. Аксенов, Н. А. Кейбал // Клеи. Герметики. Технологии. – 2013. – № 9. – С. 6–8.
68. *Каблов, В. Ф.* Влияние микроволнового излучения на прочностные свойства эластомерных композиций на основе неупрочненных каучуков [Электронный ресурс] / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Д. А. Провоторова, А. Е. Митченко // Современные проблемы науки и образования. – М., 2014. – № 5; URL: <http://www.science-education.ru/119-14866>.
69. *Каблов, В. Ф.* Вторичное использование вулканизированных резиновых отходов с применением различных физико-химических эффектов / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова, В. А. Егоров, А. Л. Суркаев // Каучук и резина. – 2014. – № 1. – С. 50–52.
70. *Каблов, В. Ф.* Инновационная технология изготовления эбонитовых изделий из резиновой крошки активированной СВЧ-излучением / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова // Инновационная наука. – 2016. – № 10, ч. 2. – С. 56–58.
71. *Каблов, В. Ф.* Перспективные способы активации резиновой крошки / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова // Каучук и резина. – 2016. – № 3. – С. 44–47.
72. *Каблов, В. Ф.* Особенности активации резиновой крошки из неполярных каучуков микроволновым излучением / В. Ф. Каблов, А. В. Перфильев, В. П. Шабанова : VI Всероссийская конференция Каучук и резина – 2016: традиции и новации. – 2016. – С. 10.
73. *Тескер, С. Е.* Разработка и исследование антифрикционных полимерных покрытий на основе фторэластомера СКФ-32, полученных с использованием излучения лазера : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 05.02.01 / Тескер Сергей Ефимович ; ВолгГТУ. – В., 2001. – 16 с.
74. *Кокорина, С. В.* Модификация фторэластомерной композиции под воздействием ИК и УФ излучения : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 02.00.06 / Кокорина Светлана Владимировна ; ВолгГТУ. – В., 2006. – 19 с.
75. *Каблов, В. Ф.* Синтез и исследование свойств фосфотегидов - селективных сорбентов ионов металлов / В. Ф. Каблов, Д. А. Кондруцкий, М. В. Судницина // Перспективные полимерн. композиционные материалы: Междунар. конф. «Композит-2007», 2007 г. ; Саратов. гос. техн. ун-т. – Саратов, 2007. – С. 472–473.
76. *Каблов, В. Ф.* Термочувствительные огне- и теплозащитные материалы с биополимерной матрицей / В. Ф. Каблов, Д. А. Кондруцкий, И. Н. Сенько // Перспективные полимерные композиционные материалы : докл. Междунар.

конф. «Композит-2007», 3–6 июля 2007 г. ; Саратов. гос. техн. ун-т [и др.]. – Саратов, 2007. – С. 262–263.

77. *Kablov, V.* Synthesis and properties of biodegradable hybrid polymers based on peptides and synthetic substances / V. Kablov, D. Kondrutsky // 1ST International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites: Scientific papers – Alicante, Spain. – 2007. – P. 216.

78. *Каблов, В. Ф.* Особенности синтеза и свойства фосфорсодержащих полипептидов / В. Ф. Каблов, Д. А. Кондрущий, М. В. Суднищина // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. / ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – (Серия «Химия и технология элементоорг. мономеров и полимерных материалов»; вып. 5). – С. 121–125.

79. *Каблов, В. Ф.* Селективные свойства ионообменных материалов, полученных темплатным синтезом / В. Ф. Каблов, Д. А. Кондрущий, М. В. Суднищина // Фундаментальные исследования. – 2011. – № 8, Ч. 3. – С. 637–640.

80. *Каблов, В. Ф.* Новые композиционные и сорбционные материалы на основе полисахаридов и белков / В. Ф. Каблов, Ю. П. Иощенко, Д. А. Кондрущий // Научно-технические технологии. – 2004. – № 4. – С. 87–88.

81. *Каблов, В. Ф.* Использование хитозана как флокулянта в процессах выделения белка из молочной сыворотки / В. Ф. Каблов // Успехи современного естествознания. – 2005. – № 7. – С. 59–60.

82. *Иощенко, Ю. П.* Получение и исследование полимерных комплексов хитозана с белками и гидроксилсодержащими полимерами / Ю. П. Иощенко, В. Ф. Каблов, Г. Е. Заиков // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 8. – С. 1358–1364.

83. *Каблов, В. Ф.* Получение полимолекулярных комплексов хитозана с биоразлагаемыми полимерами и исследование их свойств / В. Ф. Каблов, И. М. Агаянц, Ю. П. Иощенко, Д. А. Кондрущий // Вестн. МИТХТ, 2006. – № 5. – С. 17–23.

84. *Пучков, А. Ф.* Борсодержащий композиционный противостаритель ПРС-1 В / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, С. В. Лапин // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 14–16.

85. *Пучков, А. Ф.* Использование для защиты эластомеров противостарителей в виде их эвтектических сплавов / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко // Современные научно-технические технологии. – 2005. – № 8. – С. 17–20.

86. *Пучков, А. Ф.* Капсулирование жидких органических композиций тонкодисперсными наполнителями / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Лапин, М. П. Спиридонова, М. И. Шаров // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – № 4. – С. 19–22.

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

88. *Пучков, А. Ф.* Об изменении кристаллической структуры оксида цинка в бинарном расплаве е-капролактама – стеариновая кислота / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, Е. В. Талби, В. Н. Арисова // Каучук и резина. – 2009. – № 1. – С. 8–11.

89. *Пучков, А. Ф.* Оптимизация режимов приготовления блокированного полиизоцианата – БКПИЦ-ДБСП / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, В. Ф. Каблов, О. В. Козлова // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 25–28.

90. *Пучков, А. Ф.* Получение борсодержащих соединений в расплаве е-капролактама для блокированных ди- и полиизоцианатов / А. Ф. Пучков, С. В. Туренко, В. Ф. Каблов, С. В. Лапин // Каучук и резина. – 2009. – № 6. – С. 13–15.

91. *Пучков, А. Ф.* Свойства бинарных сплавов е-капролактама – салициловая кислота / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, Е. В. Черняк // Каучук и резина. – 2015. – № 1. – С. 12–14.

92. *Пучков, А. Ф.* Свойства сплава е-капролактама – борная кислота и превращения в нем / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, С. В. Лапин, В. Ф. Каблов // Каучук и резина. – 2013. – № 6. – С. 8–9.

93. *Новопольцева, О. М.* Ингредиенты полифункционального действия на основе азометинов для технических резин : автореф. дис. ... д-ра техн. наук : 02.00.06 / Новопольцева Оксана Михайловна; ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 25 с.

94. *Новаков, И. А.* Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций / И. А. Новаков, С. И. Вольфсон, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 332 с.

95. *Новаков, И. А.* Применение азометиновых соединений для повышения динамических и адгезионных свойств резин / И. А. Новаков, О. М. Новопольцева, М. А. Кракшин, Д. Ю. Танков // Производство и использование эластомеров. – М. : ЦНИИТЭНефтехим. – 2002. – № 3. – С. 12–14.

96. *Новаков, И. А.* Азометины: направления практического использования в полимерной промышленности / И. А. Новаков, О. М. Новопольцева // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – № 3. – С. 32–40.

97. *Новаков, И. А.* Синтез азометинов в полимерной матрице / И. А. Новаков, О. М. Новопольцева, Р. А. Рубанова, Ю. С. Мосина // Каучук и резина. – 2008. – № 3. – С. 8–9.

98. *Каблов, В. Ф.* Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков и др. // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 59–60.

99. *Каблов, В. Ф.* Исследование теплозащитных материалов, содержащих модифицированный алюмосиликатный наполнитель / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков и др. // Фундаментальные и прикладные науки сегодня : матер. VI Междунар. науч.-практ. конф. (NorthCharleston (USA), 24–25 авг. 2015 г.) / НИЦ «Академический». – NorthCharleston (SC, USA). – 2015. – С. 178–180.

100. *Каблов, В. Ф.* Исследование влияния модифицированного дисперсного алюмосиликатного наполнителя на огнетеплостойкость эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков и др. // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 54–55.

101. *Kablov, V. F.* Elastomer Thermal Protection Materials Containing Aluminosilicate Microspheres / V. F. Kablov, O. M. Novopol'tseva, N. A. Keibal, V. G. Kochetkov etc. // JCDNM. – V. 9 Issue 2. – 2017 Q2.

102. *Лифанов, В. С.* Исследование эластомерных материалов на основе бутадиептирольного каучука с микродисперсными карбидом кремния / В. С. Лифанов, В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, С. В. Лапин, В. Г. Кочетков // Каучук и резина. – 2013. – № 6. – С. 18–20.

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

104. *Лифанов, В. С.* Эластомерные материалы повышенной огнетеплостойкости на основе этилен-пропиле-

- новых каучуков с микродисперсным карбидом кремния / В. С. Лифанов, В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5; URL: www.science-education.ru/110-9971;
105. Каблов, В. Ф. Огне-теплостойкие эпоксидные композиты наполненные карбидом кремния / В. Ф. Каблов, В. С. Лифанов, М. Я. Логвинова, В. Г. Кочетков // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 7; URL: www.science-education.ru/110-9971;
106. Каблов, В. Ф. Investigation of Heat-Resistant Polymeric Materials Containing Functional Fillers / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков, Н. В. Костенко, А. Г. Лапина, В. С. Лифанов // Journal of Characterization and Development of Novel Materials. – 2015. – Vol. 7, issue 4.
107. Каблов, В. Ф. Элементоорганические олигомерные модификаторы эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков и др. // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 59–60.
108. Каблов, В. Ф. Исследование теплостойких материалов, содержащих модифицированный алюмосиликатный наполнитель / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Н. А. Кейбал, В. Г. Кочетков и др. // Фундаментальные и прикладные науки сегодня: матер. VI Междунар. науч.-практ. конф. (NorthCharleston (USA), 24–25 авг. 2015 г.) / НИЦ «Академический». – NorthCharleston (SC, USA), 2015. – С. 178–180.
109. Каблов, В. Ф. Исследование влияния модифицированного дисперсного алюмосиликатного наполнителя на огнестойкость эластомерных композиций / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, В. Г. Кочетков и др. // Вестник Казанского технологического ун-та. – 2015. – Т. 18, № 14. – С. 54–55.
110. Kablov, V. F. Elastomer Thermal Protection Materials Containing Aluminosilicate Microspheres / V. F. Kablov, O. M. Novopolitseva, N. A. Keibal, V. G. Kochetkov etc. // JCDNM Volume 9 Issue 2, 2017 Q2.
111. Каблов, В. Ф. Использование наноструктурных эффектов при разработке полимерных материалов / В. Ф. Каблов // Наноматериалы и нанотехнологии. Научный потенциал Волгоградской области: информационно-аналитический сборник; Администрация Волгоградской области; ВолгГТУ. – Волгоград, 2008. – С. 23–28.
112. Новаков, И. А. Нано- и микрогетерогенные модификаторы и добавки для эластомерных композиций / И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, И. П. Петрюк, А. Ф. Пучков, Н. А. Кейбал // Вестник Южного научного центра РАН. – 2013. – Т. 9 (Юбилейный выпуск). – С. 58–63.
113. Каблов, В. Ф. Изучение стадий процесса смешения модельной смеси каучука с техническим углеродом на пластографе фирмы Wabender / В. Ф. Каблов, А. Ю. Куракин, А. Ю. Александрова // Каучук и резина. – 2015. – № 4. – С. 32–34.
114. Каблов, В. Ф. Механика армированных пластиков и резинорезиновых композитов: монография / В. Ф. Каблов, Ю. А. Гамлицкий, В. Н. Тышкевич; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2014. – 348 с.
115. Каблов, В. Ф. Автоматизированное проектирование базовых рецептур резин с использованием интерактивного режима / В. Ф. Каблов, И. И. Скобей, А. Н. Гайдадин, А. М. Огрель // Каучук и резина. – 1989. – N 2. – С. 30–32.
116. Каблов, В. Ф. Автоматизированный банк данных «Состав» / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, В. А. Нейфельд // Каучук и резина. – 1991. – № 2. – С. 29.
117. Каблов, В. Ф. Автоматизированный банк данных патентов по эластомерным материалам «Патент» / В. Ф. Каблов, А. Н. Гайдадин, В. В. Вебер // Каучук и резина. – 1997. – № 3. – С. 40–42.
118. Бадюля, А. П. Автоматизированная система поддержки процесса проектирования рисунков протектора пневматических шин: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.13.12 / Бадюля Алексей Петрович; ВолгГТУ. – Волгоград, 2001. – 19.
119. Васильев, П. М. Компьютерная методика прогнозирования свойств ускорителей вулканизации / П. М. Васильев, В. Ф. Каблов, К. В. Хортик, О. М. Новопольцева // Каучук и резина. – 2001. – № 3 – С. 22–24.
120. Васильев, П. М. Прогноз свойств промоторов адгезии методом фазового расстояния / П. М. Васильев, К. В. Хортик, И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Д. Ю. Танков : сб. науч. тр. ВолгГТУ Химия и технология элементо-органических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград. – 2001. – С. 141–146.
121. Васильев, П. М. Компьютерный скрининг замедлителей подвулканизации в системе «МикроСм» / П. М. Васильев, И. А. Новаков, В. Ф. Каблов, А. Н. Кочетков, О. М. Новопольцева, Д. Ю. Танков // Тезисы докл. IX Междунар. конф. «Химия и технология каркасных соединений». – Волгоград, ВолгГТУ. – 2001. – С. 187–188.
122. Каблов, В. Ф. Использование 3D-печати для создания новых полимерных материалов с заданной структурой / В. Ф. Каблов, Е. П. Бойцов, А. В. Синьков, С. И. Благинин // Каучук и резина – 2015: : матер. (тез.) докл. V Всерос. конф. (г. Москва, 22–23 апр. 2015 г.) / ООО «НИИЭМИ». – Москва, 2015. – С. 42–43 (рус.); С. 87 (англ.).
123. Каблов, В. Ф. Компьютерный дизайн полимерных материалов – структура и свойства / В. Ф. Каблов // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: докл. 2014 г. / ООО ВЕСКОМ, «НИИШП». – М., 2014. – С. 41–50.
124. Свид. о гос. регистрации программы для ЭВМ № 2011618333 от 21.10 октября 2011 г. РФ, МПК (нет). Программа для расчета пределов изменения теплофизических характеристик огнестойкого вспучивающегося покрытия / В. Ф. Каблов, Л. А. Васильева, С. Н. Бондаренко; ФГБОУ ВПО ВолгГТУ. – 2011.
125. Каблов, В. Ф. Здоровье на уровне молекул / В. Ф. Каблов // Здоровье и экология. – 2006. – № 2. – С. 10.
126. Каблов, В. Ф. Волго-Ахтубинская пойма. Экологическая ситуация: проблемы и решения по ее улучшению: монография / В. Ф. Каблов, В. Е. Костин, Н. А. Соколова, С. И. Благинин, С. В. Яковлев, Л. В. Курылева. – Изд. 2-е, доп.; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 457 с.
127. Каблов, В. Ф. Лесные и травяные пожары. Экологические последствия, прогнозирование, способы тушения: монография / В. Ф. Каблов, С. И. Благинин, И. Н. Хлобжева; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2016. – 172 с.
128. Каблов, В. Ф. Разработка способов ликвидации аварийных разливов нефти на поверхности воды и грунта / В. Ф. Каблов, Ю. П. Иощенко, А. Ю. Жидков // Наука производству. – 2005. – № 1 (81). – С. 13–17.
129. Булгаков, А. В. Изучение возможности окисления нефтешлама кислородом воздуха // XII Межвузовск науч.-практ. конф. молод. ученых и студентов, г. Волжский, 2006 г.: тез. докл. / А. В. Булгаков, В. Ф. Каблов, Е. А. Перевалова, А. Н. Жидков; ВПИ (филиал) ВолгГТУ [и др.]. – Волгоград, 2007. – С. 85–86.
130. Хайкина, Л. А. Разработка и исследование полимерных композиций, содержащих неорганические и ме-

таллорганические соединения, полученных на основе отработанных каталитических комплексов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.16 / Хайкина Л. А.; ВолгГТУ. – Волгоград, 2002. – 18.

131. Каблов, В. Ф. Разработка и исследование металлоорганических ингредиентов полимерных композиций на основе эпоксидной смолы с использованием отработанных каталитических комплексов / В. Ф. Каблов, С. М. Москвичев, Л. А. Хайкина // Пластические массы. – 2002. – № 8. – С. 41–44.

132. Каблов, В. Ф. Функционально-активные ингредиенты полимерных композиций на основе производных меди и хрома, полученных при переработке отработанного катализатора синтеза N-метиламина НТК-4 / В. Ф. Каблов, С. М. Москвичев, Л. А. Хайкина // Каучук и резина. – 2002. – № 4. – С. 12–13.

REFERENCES

- Kablov, V.F. (2009). Sistemnaya tekhnologiya elastomernykh materialov – integracionnye processy v razrabotke materialov i izdelij [System technology of elastomer materials – integration processes in the development of materials and products]. *Rezinovaya promyshlennost'. Syr'yo, materialy, tekhnologii : tez.dokl. XV mezhdunar.nauch.-prakt. konf.(g. Moskva, 25-29 maya 2009 g.)* (pp. 4-6). Moscow: NTC "NIISHP".
- Kablov, V.F. (2009). Sistemnaya tekhnologiya kauchuk oligomernykh-kompozitsiy [System technology of rubber oligomer compositions]. *Oligomery 2009.Sb. statej H mezhdunarodnoj konferencii po fiziko-himiioligmerov* (pp. 162-191). Volgograd: VolgGTU.
- Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Novopol'ceva, O.M. *Ogneplozashchitnye polimernye materialy s funkcional'no-aktivnymi komponentami: monografiya* [Fire and heat protective polymer materials with functional components: monograph]. Volgograd: IUNL VolgGTU.
- Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Novopol'ceva, O.M. *Ogneplozashchitnyeehlastomernye kompozitsii i pokrytiya na ih osnove: uchebnoe posobie* [Fire and heat protection compositions and coatings on their basis: teaching manual]. Volgograd: IUNL VolgGTU.
- Kablov, V.F., Agayanc, I.M. (2009). *Informacionnye tekhnologii v razrabotke i v proizvodstve ehlastomernykh materialov: monografiya* [Information technologies in the development and production of elastomer materials: monograph]. Volgograd.
- Kablov V.F. (1992). *Tekhnologicheskaya informatika polimernykh materialov: ucheb.posobie* [Engineering information science: teaching manual]. Volgograd: Universal.
- Kablov V.F. (1990). Ispol'zovanie termodinamiki neravnovesnykh processov pri razrabotke polimernykh materialov [Application of non-equilibrium process thermodynamics in developing polymer materials]. *Dep. ONITEHKHIM №831-hp89 BU VINITI, 1.*
- Kablov, V.F. (1995). Regulirovanie svoystv ehlastomernykh materialov s funkcional'no-aktivnymi komponentami sopryazheniem termodinamicheskikh sil i potokov [Adjusting properties of elastomer materials with functionally active components by integrating thermodynamic forces and flows]. *II Rossijskaya nauchno-praktich.konf. rezinshchikov «Syr'e i materialy dlya rezinovykh promti»: Tez.dokl.* (pp. 7-8). Moscow: NIISHP.
- Kablov V.F. (1997). Komp'yuternoe modelirovanie ehksremal'nykh teplovykh yavleniy v ehlastomernykh materialah [Computer modeling of extreme thermal phenomena in elastomer materials]. *Kauchuk i rezina, 1* (pp.8–10).
- Kablov V.F. (2013). Elastomernye materialy dlya ehkstremal'nykh uslovij ehkspluatacii s nano-mikroheterogennymi tekhnologicheskimi i ehkspluatacionnymi dobavkami i modifikatorami [Elastomer materials for extreme operating conditions with nano/micro heterogeneous process and operating additives and modifiers]. *Kauchuk i rezina – 2013: tradicii i novacii: tez.dokl. III vseros.konf. (Moskva, EHkspocentr, 24–25 apr. 2013 g.).CH. 1.* (pp.28-29). Moscow.
- Kablov, V.F., Novopol'ceva O.M., Kochetkov V.G., Kejbal N.A., Lifanov V.S., Garashchenko G.N. (2013). Razrabotka i issledovanie ogneplozashchitnykh materialov dlya ehkstremal'nykh uslovij ehkspluatacii [Development and research of fire and heat protection materials for extreme operating conditions]. *24-yj Simpozium «Problemy shin i rezinokordnykh kompozitov» Moskva, 14-18 okt. 2013 g., / OOO NTC «NIISHP» [i dr.]*. Moscow.
- Kablov, V.F., Bondarenko S.N., Kondruckij D.N. (2007). Teplozashchitnye polimernye materialy s fosforborsoderzhashchimi komponentami, obespechivayushchimi zashchitnye fiziko-himicheskie prevrashcheniya pri ehkstremal'nykh teplovykh vozdeystviyakh [Heat protection polymer materials with phosphorus containing components ensuring protective physicochemical transformations under extreme thermal impacts]. *2 Mezhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferenciya «Polimernye materialy 21 veka* (p. 53). Moscow.
- Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., Rudenko, K.Yu. (2013). Razrabotka i issledovanie ogneplozashchitnykh materialov s vspuchivayushchimisya i mikrovoloknistymi napolnitelyami s ehlementoorganicheskimi modifikatorami dlya ehkstremal'nykh uslovij ehkspluatacii [Development and research of fire and heat protection materials with intumescent and microfiber fillers with elementoorganic modifiers for extreme operating conditions]. *Kauchuk i rezina – 2013: tradicii i novacii: tez.dokl. III vseros.konf. (Moskva, EHkspocentr, 24–25 apr. 2013 g.). CH. 2* (pp. 35-36). Moscow.
- Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., Lapina A.G. (2016). Osnovnye sposoby i mekhanizmy povysheniya ogneplozashchitnoj stojkosti materialov [Basic methods and mechanisms of obtaining fire and heat protection resistance of materials]. *Izvestiya VolgGTU. Ser. Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov, 4* (183) (pp. 46-60). Volgograd.
- Kablov, V.F., Ogrel', A.M., Malyshev, Yu.N., Garashchenko, A.N. (1990). Vliyanie processa poroobrazovaniya na ehffektivnost' rezinopodobnykh TZM [The influence of the pore formation process on the efficiency of rubbery heat protection materials]. *Voprosy oboronnoj tekhniki.Ser.15. - 1990. - Vyp.5.* (pp. 30-33).
- Garashchenko A.N., Kablov, V.F., Gajdadin, A.N. (2010). Opredelenie svoystv rezinopodobnykh TZP, neobodimyykh dlya provedeniya matematicheskogo modelirovaniya ih raboty [Determining properties of rubbery heat protection coatings required for mathematical modeling of their performance]. *Voprosy oboronnoj tekhniki.Seriya 15. Kompozicionnye nemetallicheskie materialy v mashinostroenii.-2010. - Vyp. 4.* (pp. 47-52).
- Derbisher, V.E., Kablov, V.F., Koroteeva, A.M., Ogrel', A.M. (1983). Vliyanie dikarbonovykh kislot i ih digidrazidov na svoystva vulkanizacii ehhtilenpropilenovogo kauchuka [The influence of dicarboxylic acids and their dihydrazides on the curing properties of ethylene propylene rubber]. *Kauchuk i rezina, 1.* (pp. 24-26).
- Derbisher, V.E., Kablov, V.F., Koroteeva, A.M., Ogrel', R.A. (1984). Modifikaciya rezin na osnove butadiennitri'nogo kauchuka proizvodnymi gidrazina s cel'yu povysheniya

niya ih termostabil'nosti [Modification of rubber based on nitrile raw rubber with hydrazine derivatives with the purpose of increasing their thermal stability]. *Izv.vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. - 1984. - vyp.4.* (pp. 465-469).

19. Kablov V.F., Derbisher V.E., Ogrel' A.M. (1985). Verwendung polymerisationsfähiger Verbindungen zur Regulierung der Eigenschaften von Gummi [Using polymerization bonds for adjusting properties of rubber]. *Plaste und Kautschuk*. vol. 32. № 5 (pp. 163-167). Berlin.

20. Kablov V.F., Ogrel', A.M., Koroteeva, A.M. (1985). Kineticheskie osobennosti polikondensatsii monomerov, vvedennyh v ehlastomernuyu matricu [Kinetic properties of polycondensation monomers injected into the elastomer matrix]. *Izv.vuzov. Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. Vol.28, issue 5 (pp. 96-98).

21. Kablov, V.F., Zaikov, G.E. (2015). Zastosowanie monomerow zdolnychdopolikondensacido wytwarzaniamaterialowelastomerowychpracujacych w warunkachekstremalnych. *Elastomery*. Vol. 19, Nr.2. (pp. 9-12).

22. Ogrel', A.M., Kiryuhin, N.N., Kablov, V.F. (1978). O zavisimosti svojstv rezin na osnove termodinamicheskini nesovmestimyh kauchukov ot ih morfologii i stepeni otositel'nogo srodstva [On the dependence of properties of rubber based on thermodynamically incompatible raw rubber on their morphology and the extent of relative affinity]. *Kauchuk i rezina*, 11. (pp. 16-19).

23. Ogrel'A.M., Kiryuhin, N.N., Kablov, V.F., Avdeev A.V. (1980) Uvelichenie sroka sluzhby rezinometalicheskikh vtulok vvedeniem v recepturu nasyshchennogo poliehfira [Increasing the service life of rubber bushes by adding saturated polyester into the recipe]. *Kauchuk i rezina*, 6. (pp. 41-43).

24. Ogrel'A.M., Hajmovich, A.M., Kablov, V.F. (1984). Formirovanie ftorlonovykh pokrytij na rezinah [Forming ftorlon coatings on rubber]. *Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. Vol. 27. Issue 4. (pp. 494-495).

25. Kablov V.F., Hajmovich, A.M., Ogrel', A.M. (1988) Iznosostojkie kompozicionnye pokrytiya dlya rezinovykh detalej uzlov treniya [Wear-resistant composite coatings for rubber parts of friction units]. *Himiya i him.tekhnologiya*. Issue 2. (pp. 97-100).

26. Tuzhikov, O.I. Hohlova, T.V., Bondarenko, S.N., et al. (2005) *EHlastomery i plastiki s ponizhennoj goryuchest'yu* [Low-combustible elastomers and plastics]. Volgograd: VolgGTU.

27. Kablov, V.F., Kejbal N.A. (2015). Sintez i ispol'zovanie fosforborazotsoderzhashchih oligomerov dlya uluchsheniya ogneplozashchitnyh i adgezionnyh svojstv polimernyh materialov [The synthesis and use of phosphorus and nitrogen containing oligomers for improving fire and explosion protection and adhesive properties of polymer materials]. *Oligomery - 2015: sb. tr. V mezhdunar. konf.-shkoly po himii i fizikohimii oligomerov/ In-t him. fiziki im. N.N. Semenova RAN, In-t problem him.fiziki RAN.* (pp. 76-91). Moscow: Chernogolovka. Volgograd.

28. Kablov V.F., Bondarenko, S.N., Vasil'kova, L.A. (2013). Properties of Fire-Retardant Coating. *Novel Materials (ed. by Rafiqul Islam)*. (pp. 61-66). New York: Nova Science Publishers.

29. Goloveshkina, O.V., Shipovskij, I.Ya., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A., Kablov, V.F. (2011). Modifikatsiya poliehfirnyh nitej s cel'yu snizheniya goryuchesti [Modifying polyester thread to reduce combustibility]. *Himicheskije volokna*, 5. (pp. 33-35).

30. Goloveshkina, O.V., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Shipovskij, I.Ya., Kablov, V.F. (2010). Razrabotka trudnogyuchih poliehfirnyh nitej s uluchshennym kompleksom

svojstv [Developing low-combustible polyester thread with an improved set of properties]. *Himicheskije volokna*, 6. (pp. 27-28).

31. Gonoshilov, D.G., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N. (2011). Novye propitochnye ogneshchitnye sostavy na osnove fosforborsoderzhashchego oligomera i poliakrilamida [New fire-retardant dipping compounds based on a phosphorus containing oligomer and polyacrylamide]. *Fundamental'nye issledovaniya*, 8 (part 3). (pp. 627-630).

32. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., Kostenko, N.V., Kalinova, K.A., Zaikov, G.E. (2014). Influence of transition metal compounds on fire and heat resistance of rubber mixtures. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta*. Vol. 17, 8. (pp. 134-135).

33. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., Kostenko, N.V., Lapina, A.G., Lifanov, V.S., Zaikov, G.E., Abzal'dinov, Kh.S. (2015). Investigation of heat protective polymeric materials containing functional fillers. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. Vol. 18, 8. (pp. 142-144).

34. Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Mitchenko, A.E., Emel'yanova, Yu.Yu., Yumagulova, Yu.I., Varfolomeeva, S.P. (2015). Razrabotka fosforborazotsoderzhashchego modifikatora dlya ehlastomernyh kompozicij [Developing a phosphorus containing modifier for elastomer compositions]. *Klei.Germetiki. Tekhnologii*, 12 (pp. 3-6).

35. Kejbal, N.A., Kablov, V.F., Bondarenko, S.N., Gonoshilov, D.G. (2009). Poliamidnye volokna s uluchshennym kompleksom svojstv [Polyamide fibers with an improved set of properties]. *Himicheskije volokna*, 3 (pp. 34-35).

36. Kejbal, N. A., Bondarenko, S. N., Kablov, V. F., Gonoshilov, D.G. (2009). Polyamide fibres with improved properties. *Fibre Chemistry*. Vol. 410, 3. (pp. 186-188).

37. Kejbal, N.A., Kablov V.F., Bondarenko S.N. (2010). Povyshenie ognestojkosti polikapramidnyh volokon [Enhancing fire resistance of polyamide fibers]. *Himicheskije volokna*, 6. (pp. 29-30).

38. Goloveshkina, O. V., Goloveshkina, O. V., Kejbal, N. A., Bondarenko, S. N., Shipovskii, I. Ya., Kablov, V. F. (2011). Development of difficultly combustible fibres with an improved set of properties. *Fibre Chemistry. Volume 42, Number 6.* (pp. 370-372).

39. Goloveshkina, O.V., Shipovskij, I.Ya., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A., Kablov V.F. (2011). Modifikatsiya poliehfirnyh nitej s cel'yu snizheniya goryuchesti [Modifying polyester thread to reduce combustibility]. *Himicheskije volokna*, 2011, 5. (pp. 33-35).

40. Gonoshilov, D.G., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N. (2011). Novye propitochnye ogneshchitnye sostavy na osnove fosforborsoderzhashchego oligomera i poliakrilamida [New fire-retardant dipping compounds based on a phosphorus containing oligomer and polyamide]. *Fundamental'nye issledovaniya*, 8 (part 3). (pp. 627-630).

41. Goloveshkina, O.V., Shipovskii, I.Ya., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A., Kablov, V.F. (2012). Modification of polyester threads to reduce flammability. *Fibre Chemistry, Volume 43, Number 5*, (pp. 359-361).

42. Goloveshkina, O.V., Shipovskii, I.Y., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A., Kablov, V.F. (2014). Development of Low-Shrinkage Polyethylene Fibers. *Fibre Chemistry*. Vol. 46, No. 4. (pp. 254-256).

43. Lobanova, M.S., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N. (2013). Razrabotka ogneplozashchitnyh pokrytij dlya stekloplastika [Developing fire and heat protection coatings for fiberglass]. *Plasticheskie massy*, 5. (pp. 46-48).

44. Lobanova, M.S., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Garashchenko, A.N. (2013). Ogneshchitnye

vspuchivayushchiesya pokrytiya na osnove perhlorvinilovoy smoly dlya stekloplastika [Fire protection intumescent based on chlorinated polyvinylchloride resin for fiberglass]. *Izvestiya YUFU. Tekhnicheskie nauki*, 8 (pp. 207-210).

45. Kablov, V.F., Bondarenko, S.N., Kondrashova, E.V. (2003). Ognestojkaya kompoziciya dlya vspuchivayushchiesya pokrytij na osnove ehpoksidnoj dianovoy smoly, napolnennaya oksilennym grafitom [A fire-resistant composition for intumescent coatings based on epoxy diene resin filled with oxidated graphite]. *Plasticheskie massy*, 5. (pp. 47-48).

46. Kablov, V.F., Zaikov, G.E., Zhivaev, A.A., Kejbal, N.A., Krekaleva, T.V., Stepanova, A.G., Zaikov, G.E. (2013). Issledovanie vliyaniya gidrofil'nogo napolnitelya na ognestojkost' ehpoksidnyh kompozitov [Researching the influence of a hydrophilic filler on fire-resistant epoxy composites]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. Vol. 16, No. 13*. (pp. 123-124).

47. Kablov, V.F., Zaikov, G.E., Zhivaev, A.A., Kejbal, N.A., Krekaleva, T.V., Stepanova, A.G. Influence of Hydrophilic Filler on Fire Resistance of Epoxy Composites. *Advances in Sustainable Petroleum Engineering Science. Volume 9 Issue 4*.

48. Kablov, V.F., Zhivaev, A.A., Kejbal, N.A., Krekaleva, T.V., Stepanova, A.G. (2014). Ognestojkie vodosoderzhashchie ehpoksidnye kompozity [Fire-resistant water-containing epoxy composites]. *Vse materialy. Enciklopedicheskij spravochnik*. No. 3. (pp. 2-4).

49. Kablov, V.F., Zhivaev, A.A., Kejbal, N.A., Krekaleva, T.V., Osipova, E.S. (2014). Primenenie gidrofil'nogo napolnitelya dlya povysheniya ognestojkosti ehpoksidnyh kompozitov [Using a hydrophilic filler to enhance fire resistance of epoxy composites]. *Izvestiya VolgGTU. Seriya "Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov"*. Issue 13: interuniversity collection of scientific articles. No. 22 (149). (pp. 97-99). Volgograd.

50. Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Rudenko, K.Yu., Blinov, A.A., Motchenko, A.O. (2015). Primenenie dispersnyh voloknistykh napolnitelej dlya povysheniya adgezionnyh i teplozashchitnyh svojstv ehlastomernyh kompozicij [Using disperse fiber fillers to enhance adhesive and heat protection properties of elastomer compositions]. *Vestnik Kazanskogo gos.tekhnologicheskogo un-ta*. Vol.18, No. 13. (pp. 83-84).

51. Kablov, V.F., Zhivaev, A.A., Kejbal, N.A., Krekaleva, T.V., Stepanova, A.G. (2013). Modelirovanie povedeniya ogneplozashchitnyh vodosoderzhashchih polimernyh materialov pri razlichnyh teplovyh vozdeystviyah [Modeling the behavior of fire and heat protection water-containing polymer materials under various thermal impacts]. *Kauchuk i rezina – 2013: tradicii i novacii: tez.dokl. III vseros.konf. (Moskva, EHkspocentr, 24–25 apr. 2013 g.). CH. 2. Stendovye doklady*. (p. 37). OOO "NIIEHMI", MITHT im. M.V. Lomonosova, OOO NTC "NIISHP". Moscow.

52. Gajdadin, A.N., Petryuk, I.P., Malysheva, Zh.N., Kablov, V.F. (2002). Osobennosti povedeniya ehlastomerov pri vysokotemperaturnom vozdeystvii [Behavior of elastomers under a high-temperature impact]. *Kauchuk i rezina*, 4. (pp. 2-3).

53. Gajdadin, A.N., Petryuk, I.P., Kablov, V.F. (2008). Poroobrazovanie v prostranstvenno-sshityh ehlastomerah, podvergayushchiesya vysokotemperaturnomu vozdeystviyu [Pore formation in cross-linked elastomers subjected to high-temperature impacts]. *Kauchuk i rezina*, 1. (pp. 7-10).

54. Kablov, V.F., Bondarenko, S.N., Ushakova, N.V. (2002). Aminosoderzhashchie oligomery na osnove ehpoksidnoj smoly kak perspektivnye stabilizatory ehlastomernyh kompozicij [Amine containing oligomers based on epoxy resin as advanced stabilizers of elastomer compositions]. *Kauchuk i rezina*, 4. (pp. 13-16).

55. Novakov, I.A., Kablov, V.F., Petryuk, I.P., Somova, A.E. (2009). Modifikaciya ehlastomernoj matricy chasticami metallov peremennoj valentnosti dlya rezin, podvergayushchiesya vysokotemperaturnomu vozdeystviyu [Modifying an elastomer matrix with mixed valence metal particles of for rubber subjected to high-temperature impacts]. *Kauchuk i rezina*, 1. (pp. 5-8).

56. Novakov, I.A., Kablov, V.F., Petryuk, I.P., Mihajlyuk, A.E. (2010). Vysokotemperaturnoe starenie rezin na osnove ehhtilen-propilenovogo kauchuka, modifitsirovannogo chasticami metallov peremennoj valentnosti [High-temperature aging of rubber based on ethylene propylene rubber modified with mixed valence metal particles]. *Kauchuk i rezina*, 5. (pp. 13-15).

57. Novakov, I.A., Kablov, V.F., Petryuk, I.P., Mihajlyuk, A.E., Saharova, N.A. (2013). Sintez nanochastich v matricе ehhtilenpropilenovogo sopolimera [Synthesizing copper nanoparticles in the ethylene propylene copolymer matrix]. *Zhurnal prikladnoj himii*. Vol. 86, issue 9. (pp. 1480-1485).

58. Kablov, V.F., Bondarenko, S.N., Kejbal, N.A. (2010). Modifikaciya ehlastichnyh kleevykh sostavov i pokrytij ehlementsoderzhashchimi promotorami adgezii: monografiya [Modifying elastic glue compositions and coatings with element containing adhesion promoters: monograph]. Volgograd.

59. Kejbal N.A. (2012) *Zakonomernosti formirovaniya kleevykh struktur i ih vliyanie na adgezionnyuyu prochnost' sostavov na osnove hlorsoderzhashchih kauchukov, modifitsirovannyh aminosoderzhashchimi soedineniyami: Avtoreferat dis. ... dokt. tekh. nauk: 02.00.06* [Regularities in forming glue structures and their influence on the adhesive strength of compositions based on chlorine-containing rubber modified with amine containing compounds: abstract of Doctor of Technical Science thesis: 02.00.06]. Volgograd.

60. Rudenko, K.Yu., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F. Vliyanie armirovaniya voloknistymi napolnitelyami klejov na osnove polihloroprena na adgezionnyye svoystva [The influence of reinforcing polychloroprene glue with fiber fillers on adhesion properties]. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie ehlastomerov*, 4. (pp. 39-43).

61. Rudenko, K.Yu., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F. (2012). Issledovanie vliyaniya modifikacii voloknistykh napolnitelej na adgezionnyye svoystva kleevykh sostavov na osnove polihloroprena [Researching the influence of modifications of fiber fillers on the adhesive properties of adhesive compounds based on polypropylene]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 11. (pp. 14-16).

62. Rudenko, K.Yu., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F. (2011). Modifikaciya kleevykh sostavov na osnove polihloroprena voloknistymi napolnitelyami [Modifying adhesive compounds based on polypropylene with fiber fillers]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*, 12. (pp. 21-22).

63. Blinov, A.A., Rudenko, K.Yu., Novopol'ceva, O.M., Kejbal, N.A., Kablov, V.F. (2014). Uvelichenie teplostojkosti kleevykh sostavov na osnove polihloroprena modifitsirovannyh voloknistymi napolnitelyami [Increasing thermal resistance of polypropylene-based compositions modified with fibrous fillers]. *Sovremennyye naukoymkie tekhnologii*. No. 7 (ch. 2). (pp. 99-100).

64. Bulgakov, A.V., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Rassihin, I.V. (2011). Povyshenie adgezionnoj prochnosti kompozicij na osnove HSPEH k rezinam [Increasing rubber adhesion strength of chlorsulphonated polyethylene copositions]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*. No. 7. (pp. 14-16).

65. Rudenko, K.Yu., Volodina, E.S., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N., Kablov, V.F., Gil'man, A.B. (2014). Issledovanie vliyaniya plazmennoj obrabotki voloknistykh napolnitelej

na adgezionnyye svoystva kleyov na osnove polihloroprena [Researching the influence of plasma processing of fibrous fillers on adhesive properties of polypropylene-based glues]. *Klei.Germetiki.Tekhnologii.No. 3.* (pp. 23-26).

66. Provotorova, D.A., Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Bondarenko, S.N. (2013). Razrabotka kleevykh sostavov na osnove ozonirovannogo izoprenovogo kauchuka dlya skleivaniya rezin [Developing adhesive compounds based on ozonised isoprene rubber]. *Klei.Germetiki.Tekhnologii.No. 7.* (pp. 08-10).

67. Provotorova, D.A., Kablov, V.F., Ozerin, A.N., Gil'man, A.B., Yablokov, M.Yu., Aksyonov, V.I., Kejbal, N.A. (2013). Modifikatsiya nepredel'nykh kauchukov v nizkoterperaturno plazme kak sposob uluchsheniya ih adgezionnykh svoystv [Modifying unsaturated rubber in low-temperature plasma as a method to enhance its adhesive properties]. *Klei.Germetiki.Tekhnologii.No. 9.* (pp. 06-08).

68. Kablov, V.F., Kejbal, N.A., Provotorova, D.A., Mitchenko, A.E. (2014). Vliyanie mikrovolnovogo izluche-niya na prochnostnye svoystva ehlastomernykh kompozitsiy na osnove nepredel'nykh kauchukov [Elektronnyy resurs] [The influence of microwave radiation on the strength properties of elastomer compositions based on unsaturated rubber (online resource)]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya.No. 5.* Moscow. URL: <http://www.science-education.ru/119-14866>.

69. Kablov, V.F., Perfil'ev, A.V., Shabanova, V.P., Egorov, V.A., Surkaev, A.L. (2014). Vtorichnoe ispol'zovanie vulkanizovannykh rezinovykh othodov s primeneniem razlichnykh fiziko-himicheskikh ehffektov [Recycling cured rubber waste materials using different physicochemical effects]. *Kauchuk i rezina.No. 1.* (pp. 50-52).

70. Kablov, V.F., Perfil'ev, A.V., Shabanova, V.P. (2016) Innovatsionnaya tekhnologiya izgotovleniya ehbonitovykh izdelij iz rezinovoy kroshki aktivirovannoy SVCH-izlucheniem [An innovative technology of manufacturing ebonite products from rubber crumb activated with UHF radiation]. *Innovatsionnaya nauka.No. 10, part 2.* (pp. 56-58).

71. Kablov, V. F., Perfil'ev, A. V., Shabanova, V. P. (2016) Perspektivnye sposoby aktivatsii rezinovoy kroshki [High-potential methods of rubber crumb activation]. *Kauchuk i rezina.No. 3.* (pp. 44-47).

72. Kablov, V.F., Perfil'ev, A. V., Shabanova, V. P. (2016). Osobennosti aktivatsii rezinovoy kroshki iz nepolyarnykh kauchukov mikrovolnovym izlucheniem [Specific characteristics of apolar rubber crumb activation using microwave radiation]. *V1 Vserossiyskaya konferentsiya Kauchuk i rezina – 2016: traditsii i novatsii.* (p.10).

73. Tesker S.E. (2001) *Razrabotka i issledovanie antifraktsionnykh polimernykh pokrytiy na osnove fiorehlastomera SKF-32, poluchennykh s ispol'zovaniem izlucheniya lazera: Avtoreferat dis. ... kand.tekh. nauk:05.02.01* [Developing and researching SKF-32 fluoroelastomer-based antifriction polymer coatings obtained with the use of laser radiation: abstract of a candidate of technical science thesis: 05.02.01]. Volgograd.

74. Kokorina S.V. (2006). *Modifikatsiya fiorehlastomernoy kompozitsii pod vozdeystviem IK i UF izlucheniya: Avtoreferat dis. ... kand.tekh. nauk:02.00.06* [Modifying fluoroelastomer compositions subjected to IR and UV radiation: abstract of a candidate of technical science thesis: 02.00.06]. Volgograd.

75. Kablov, V.F., Kondruckij, D.A., Sudnicina, M.V. (2007). Sintez i issledovanie svoystv fosfoproteidov - selektivnykh sorbentov ionov metallov [Synthesizing and researching phosphoproteins - selective sorbents of metal ions]. *Perspektivnye polimern.kompozitsionnye materialy: Mezhdunar. konf. "Kompozit-2007", 2007 g. / Saratov.gos.tekhn. un-t.* (pp. 472-473). Saratov.

76. Kablov, V.F., Kondruckij, D.A., Sen'ko, I.N. (2007). Termochuvstvitel'nye ogne- i teplozashchitnye materialy s biopolimernoy matricej [Temperature sensitive fire and heat protection materials with a biopolymer matrix]. *Perspektivnye polimernye kompozitsionnye materialy: dokl. mezhdunar. konf. "Kompozit-2007", 3-6 iyulya 2007 g. / Saratov.gos.tekhn. un-t.* (pp. 262-263). Saratov.

77. Kablov, V.F., Kondrutsky, D. (2007). Synthesis and properties of biodegradable hybrid polymers based on peptides and synthetic substances. *IST International Conference on Biodegradable Polymers and Sustainable Composites: Scientific papers – Alicante, Spain.* (p. 216).

78. Kablov, V.F., Kondruckij, D.A., Sudnicina, M.V. (2008). Osobennosti sinteza i svoystva fosforsoderzhashchikh polipeptidov: mezhvuz. sb. nauchn. statej [The characteristics of the synthesis and properties of phosphorus-containing polypeptides: interuniversity collection of scientific articles]. *Izvestiya VolgGTUSer. Himiya i tekhnologiya ehlemento-org.monomeroev i polimernykh materialov. Vyp. 5.* (pp. 121-125). Volgograd.

79. Kablov, V.F., Kondruckij, D.A., Sudnicina, M.V. (2011). Selektivnye svoystva ionoobmennyykh materialov, poluchennykh templatnym sintezom [Selective properties of ion exchange materials obtained by template synthesis]. *Fundamental'nye issledovaniya.No. 8, Part 3.* (pp. 637-640).

80. Kablov, V.F., Ioshchenko, Yu.P., Kondruckij, D.A. (2004). Novye kompozitsionnye i sorbtsionnye materialy na osnove polisaharidov i belkov [New composite and sorption materials based on polysaccharides and proteins]. *Naukoemkie tekhnologii.No. 4.* (pp. 87-88).

81. Kablov, V.F., Ioshchenko, Yu.P. (2005). Ispol'zovanie hitozana kak flokulyanta v processah vydeleniya belka iz molochnoj syvorotki [Using chitosan as a flocculating agent in the processes of protein isolation from serum]. *Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya.No. 7.* (pp. 59-60).

82. Ioshchenko, Yu.P., Kablov, V.F., Zaikov, G.E. (2008). Poluchenie i issledovanie polimernykh kompleksov hitozana s belkami i gidroksilsoderzhashchimi polimerami [Obtaining and researching chitosan complexes with proteins and hydroxyl containing polymers]. *Zhurnal prikladnoy himii. T. 81, vyp. 8.* (pp. 1358-1364).

83. Kablov, V.F., Agayanc, I.M., Ioshchenko, Yu.P., Kondruckij, D.A. (2006). Poluchenie polimolekulyarnykh kompleksov hitozana s biorazlagaemymi polimerami i issledovanie ih svoystv [Obtaining polymolecular chitosan complexes with biodegradable polymers and researching their properties]. *Vestn.MITHT, No. 5.* (pp. 17-23).

84. Puchkov, A.F., Spiridonova, M.P., Kablov, V.F., Lapin, S.V. (2010). Borsoderzhashchij kompozitsionnyy protivostaritel' PRS-1 V [PRS-1 V boron-based composite antiageing agent]. *Kauchuk i rezina.No. 6.* (pp. 14-16).

85. Puchkov, A.F., Kablov, V.F., Turenko, S.V. (2005). Ispol'zovanie dlya zashchity ehlastomeroev protivostaritelej v vide ih ehvtekticheskikh splavov [Application of antiageing agents in the form of their eutectic alloys for elastomer protection]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii.No. 8.* (pp. 17-20).

86. Puchkov, A.F., Kablov, V.F., Lapin, S.V., Spiridonova, M.P., Sharov, M.I. (2013). Kapsulirovanie zhidkiy organicheskikh kompozitsiy tonkodispersnyimi napolnitelyami [Encapsulation of liquid organic compositions with finely dispersed fillers]. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie ehlastomero.No. 4.* (pp. 19-22).

87. Puchkov, A.F., Spiridonova, M.P., Kablov, V.F., Kaznacheeva, V.A. (2012). Novyj tekhnologicheskij priyom dlya polucheniya protivostaritelej prolongiruyushchego dejstva

viya [A new technique for obtaining antiageing prolonging agents]. *Kauchuk i rezina*. No. 3. (pp. 24-28).

88. Puchkov, A.F., Kablov, V.F., Talbi, E.V., Arisova, V.N. (2009). Ob izmenenii kristallicheskoy struktury oksida cinka v binarnom rasplave e-kaprolaktam - stearinovaya kislota [On the alteration of the crystalline structure of zinc oxide in a binary melt of e-caprolactam – stearinic acid]. *Kauchuk i rezina*. No. 1. (pp. 8-11).

89. Puchkov, A.F., Spiridonova, M.P., Kablov, V.F., Kozlova, O.V. (2012). Optimizatsiya rezhimov prigotovleniya blokirovannogo poliizocianata – BKPIC-DBSP [Optimization of blocked polyisocyanate BKPIC-DBSP preparation modes]. *Kauchuk i rezina*. No. 1. (pp. 25-28).

90. Puchkov, A.F., Turenko, S.V., Kablov, V.F., Lapin, S.V. (2009). Poluchenie borsoderzhashchih soedineniy v rasplave e-kaprolaktama dlya blokirovannykh di- i poliizocianatov [Obtaining boron-based compounds in an e-caprolactam melt for blocked di- and polyisocyanates]. *Kauchuk i rezina*. No. 6. (pp. 13-15).

91. Puchkov, A.F., Kablov, V.F., Chernyak, E.V. (2015). Svoystva binarnykh splavov e-kaprolaktam – salicylovaya kislota [Properties of binary e-caprolactam – salicylic acid alloys]. *Kauchuk i rezina*. No. 1. (pp. 12-14).

92. Puchkov, A.F., Spiridonova, M.P., Lapin, S.V., Kablov, V.F. (2013). Svoystva splava e-kaprolaktam – bornaya kislota i prevrashcheniya v nyom [Properties of e-caprolactam – boracic acid alloy and its transformations]. *Kauchuk i rezina*. No. 6. (pp. 8-9).

93. Novopol'ceva O. M. *Ingredienty polifunktsional'nogo dejstviya na osnove azometinov dlya tekhnicheskikh rezin: Avtoreferat dis. ... dokt. tekhn. nauk: 02.00.06* [Polyfunctional ingredients based on azomethins for technical rubber: abstract of a doctor of technical science thesis: 02.00.06]. Volgograd.

94. Novakov, I.A., Vol'fson, S.I., Novopol'ceva, O.M., Krakshin, M.A. (2006). *Reologicheskie i vulkanizacionnye svoystva ehlastomernykh kompozitsiy* [Rheological and curing properties of elastomer compositions]. Moscow: IKC 'Akademkniga'.

95. Novakov, I.A., Novopol'ceva, O.M., Krakshin, M.A., Tankov, D.Yu. (2002). Primenenie azometinovykh soedineniy dlya povysheniya dinamicheskikh i adgezionnykh svoystv rezin [Application of azometin compounds to improve dynamic and adhesive properties of rubber]. *Proizvodstvo i ispol'zovanie ehlastomerov*. No. 3. (pp. 12-14). Moscow: CNIITEH Neftekhim.

96. Novakov, I.A., Novopol'ceva, O.M. Azometiny: napravleniya prakticheskogo ispol'zovaniya v polimernoy promyshlennosti [Azometins: areas of application in the polymer industry]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya*. No. 3. (pp. 32-40).

97. Novakov, I.A., Novopol'ceva, O.M., Rubanova, R.A., Mosina, Yu.S. (2008) Sintez azometinov v polimernoy matriche [Synthesizing azometins in the polymer matrix]. *Kauchuk i rezina*. No. 3. (pp. 8-9).

98. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kejbal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. (2015). Elementoorganicheskie oligomernye modifikatory ehlastomernykh kompozitsiy [Elemento-organic oligomer modifiers of elastomer compositions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta*. Vol. 18, No. 14. (pp. 59-60).

99. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kejbal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. (2015). Issledovanie teplozashchitnykh materialov, sodержashchih modifitsirovannyj alyumosilikatnyj

napolnitel' [Researching heat protection materials containing modified aluminosilicate fillers]. *Fundamental'nye i prikladnye nauki segodnya: mater. VI mezhdunar.nauch.-prakt. konf. (NorthCharleston (USA), 24-25 avg. 2015 g.), NIC 'Akademicheskij'*. (pp. 178-180). NorthCharleston (SC, USA).

100. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., et al. (2015). Issledovanie vliyaniya modifitsirovannogo dispersnogo alyumosilikatnogo napolnitelya na ogneplostojkost'ehlastomernykh kompozitsiy [Researching the influence of a modified disperse aluminosilicate filler on fire resistance of elastomer compositions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta*. Vol. 18, No. 14. (pp. 54-55).

101. Kablov, V.F., Novopol'tseva, O.M., Kejbal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. (2017). Elastomer Thermal Protection Materials Containing Aluminosilicate Microspheres. *JCDNM Volume 9 Issue 2, 2017 Q2*.

102. Lifanov, V.S., Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Lapin, S.V., Kochetkov, V.G. (2013). Issledovanie ehlastomernykh materialov na osnove butadienstirolnogo kauchuka s mikrodispersnymi karbidom kremniya [Researching elastomer materials base on butadiene-styrene rubber with microdisperse silicon carbide]. *Kauchuk i rezina*. No. 6. (pp. 18-20).

103. Lifanov, V.S., Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Lapin, S.V., Kochetkov, V.G. (2013). Issledovanie ehlastomernykh materialov s mikrodispersnymi othodami karbida kremniya [Researching elastomer materials with micro-disperse silicon carbide waste]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. No. 4; URL: www.science-education.ru/110-9971.

104. Lifanov, V.S., Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G. (2013). Elastomernye materialy povyshennoj ogneplostojkosti na osnove ehilen-propilenovykh kauchukov s mikrodispersnym karbidom kremniya [Enhanced fire-resistant elastomer materials based on ethylene propylene rubber with microdisperse silicon carbide]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. No. 5; URL: www.science-education.ru/110-9971.

105. Kablov V.F., Lifanov, V.S., Logvinova, M. Ya., Kochetkov, V.G. (2013). Ogne-teplostojskie ehpoksidnye kompozity napolnennye karbidom kremniya [Fire and heat-resistant epoxy composites filled with silicon carbide]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. No. 7; URL: www.science-education.ru/110-9971.

106. Kablov, V.F. Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., Kostenko, N.V., Lapina, A.G., Lifanov, V.S. (2015). Investigation of heat-resistant polymeric materials containing functional fillers. *Journal of Characterization and Development of Novel Materials*. Vol. 7, issue 4.

107. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kejbal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. (2015). Elementoorganicheskie oligomernye modifikatory ehlastomernykh kompozitsiy [Elemento-organic oligomer modifiers of elastomer compositions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta*. Vol. 18, No. 14. (pp. 59-60).

108. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kejbal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. Issledovanie teplozashchitnykh materialov, sodержashchih modifitsirovannyj alyumosilikatnyj napolnitel' [Researching heat protection materials containing a modified aluminosilicate filler]. *Fundamental'nye i prikladnye nauki segodnya: mater. VI mezhdunar.nauch.-prakt. konf. (NorthCharleston (USA), 24-25 avg. 2015 g.), NIC 'Akademicheskij'*. (pp. 178-180). NorthCharleston (SC, USA).

109. Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Kochetkov, V.G., et al. (2015). Issledovanie vliyaniya modifitsirovannogo dispersnogo alyumosilikatnogo napolnitelya na ogneploshtokost'ehlastomernyh kompozitsiy [Researching the influence of a modified disperse aluminosilicate filler on fire and heat resistance of elastomer compositions]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo un-ta. Vol. 18, No. 14.* (pp. 54-55).
110. Kablov, V.F., Novopol'tseva, O.M., Keibal, N.A., Kochetkov, V.G., et al. (2017). Elastomer Thermal Protection Materials Containing Aluminosilicate Microspheres. *JCDNM Volume 9 Issue 2, 2017 Q2.*
111. Kablov, V.F. (2008). Ispol'zovanie nanostrukturnykh ehffektov pri razrabotke polimernykh materialov [Application of nanostructural effects in the development of polymer materials]. *Nanomaterialy i nanotekhnologii. Nauchnyy potencial Volgogradskoy oblasti: informacionno-analiticheskij sbornik. Administratsiya Volgogr. obl., VolgGTU.* (pp. 23-28). Volgograd.
112. Novakov, I.A., Kablov, V.F., Petryuk, I.P., Puchkov, A.F., Kejbal, N.A. (2013). Nano- i mikroheterogennyye modifikatory i dobavki dlya ehlastomernyh kompozitsiy [Nano- and micro-heterogeneous modifiers and additives for elastomer compositions]. *Vestnik Yuzhnogo nauchnogo centra RAN. Vol. 9 (Yubilejnyy vypusk).* (pp. 58-63).
113. 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).
114. Kablov, V.F., Gamlickij, Yu.A., Tyshkevich, V.N. (2014). *Mekhanika armirovannykh plastikov i rezinokordnykh kompozitov: monografiya* [The mechanics of reinforced plastics and rubber-cord composites; monograph]. Volgograd : IUNL VolgGTU.
115. Kablov, V.F., Skobej, I.I., Gajdadin, A.N., Ogrel', A.M. (1989). Avtomatizirovanoe proektirovanie bazovykh receptur rezin s ispol'zovaniem interaktivnogo rezhima [Computer-aided design of basic rubber recipes using an interactive mode]. *Kauchuk i rezina.No. 2.* (pp. 30-32).
116. Kablov, V.F., Gajdadin, A.N., Nejfel'd, V.A. Avtomatizirovannyj bank dannyh «Sostav» [Sostav automated data bank]. *Kauchuk i rezina.No. 2.* (p. 29).
117. Kablov, V.F., Gajdadin, A.N., Veber, V.V. (1997). Avtomatizirovannyj bank dannyh patentov po ehlastomernym materialam «Patent» [Automated patent data bank 'Patent' on elastomer materials]. *Kauchuk i rezina.No. 3.* (pp. 40-42).
118. Badyulya, A.P. (2001). *Avtomatizirovannaya sistema podderzhki processa proektirovaniya risunkov protektora pnevmaticheskikh shin: Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.13.12* [An automated system for supporting the process of designing pneumatic tyre tread patterns: abstract of a candidate of technical science thesis: 05.13.12]. Volgograd.
119. Vasil'ev, P.M., Kablov, V.F., Hortik, K.V., Novopol'ceva, O.M. (2001). Komp'yuternaya metodika prognozirovaniya svojstv uskoritelej vulkanizatsii [A computer-based methodology of forecasting vulcanization accelerator properties]. *Kauchuk i rezina.No. 3.* (pp. 22-24).
120. Vasil'ev, P.M., Hortik, K.V., Novakov, I.A., Kablov, V.F., Novopol'ceva, O.M., Tankov, D.Yu. (2001). Prognoz svojstv promotorov adgezii metodom fazovogo rasstoyaniya [Forecasting properties of adhesion promoters using the phase distance method]. *Sb. nauchnykh trudov VolgGTU 'Himiya i tekhnologiya ehlemento-organicheskikh monomerov i polimernykh materialov'.* (pp. 141-146). Volgograd.
121. Vasil'ev, P.M., Novakov, I.A., Kablov, V.F., Kochetkov, A.N., Novopol'ceva, O.M., Tankov, D.Yu. (2001). Komp'yuternyj skринing zamedlitelej podvulkanizatsii v sisteme «MikroSm» [Computer-based screening of orevulcanization decelerators in the MikroSm system]. *Tezisy dokl. IX mezhdunar.konf. «Himiya i tekhnologiya karkasnykh soedinenij».* (pp. 187-188). Volgograd.
122. Kablov, V.F., Bojcov, E.P., Sin'kov, A.V., Blaginin, S.I. (2015). Ispol'zovanie 3D-pechati dlya sozdaniya novykh polimernykh materialov s zadannoj strukturoj [Using 3D printing for creating new polymer materials with a set structure]. *Kauchuk i rezina – 2015: mater. (tez.) dokl. V vse-ros.konf. (g. Moskva, 22-23 apr. 2015 g.) / OOO «NIEHMI».* (pp. 42-43 (Russian), p. 87 (English)). Moscow.
123. Kablov, V.F. (2014). Komp'yuternyj dizajn polimernykh materialov – struktura i svojstva [Computer design of polymer materials – structure and properties]. *Problemy shin, RTI i ehlastomernyh kompozitov: dokl., 2014 g. OOO VESKOM, 'NIISHP'.* (pp. 41-50). Moscow.
124. V.F. Kablov, L.A. Vasil'kova, S.N. Bondarenko. (2011). Svid.o gos. registratsii programmy dlya EHVM № 2011618333 ot 21.10 oktyabrya 2011 g. RF, MPK (net). Programma dlya raschyota predelov izmeneniya teplofizicheskikh harakteristik ogneplozashchitnogo vspuchivayushchegosya pokrytiya [Certificate of state registration of a program for EHVM No. 2011618333 of 21.10.2011 RF MPK (net). A program for calculating variation limits of thermal and physical characteristics of fire and heat protection intumescent coating]. *FGBOU VPO VolgGTU.*
125. Kablov, V.F. (2006) Zdorov'e na urovne molekul [Health at molecular level]. *Zdorov'e i ehkologiya.No. 2.* (p. 10).
126. Kablov, V.F., Kostin, V.E., Sokolova, N.A., Blaginin, S.I., Yakovlev, S.V., Kuryleva, L.V. (2016). *Volgo-Ahtubinskaya pojma. Ekologicheskaya situatsiya: problemy i resheniya po ee uluchsheniyu: monografiya, izdanie 2-e, dopolnennoe.* [Volga-Akhtuba Floodland. Ecological situation: problems and solutions for improvement: monograph. 2nd edition, enlarged]. Volgograd: IUNL VolgGTU.
127. Kablov, V.F., Blaginin, S.I., Hlobzheva, I.N. (2016). *Lesnye i travyanye pozhary. Ekologicheskie posledstviya, prognozirovanie, sposoby tusheniya: monografiya.* [Forest and grass fires. Ecological consequences and extinguishing methods: monograph]. Volgograd: IUNL VolgGTU.
128. Kablov, V.F., Ioshchenko, Yu.P., Zhidkov, A.Yu. (2005). *Razrabotka sposobov likvidatsii avarijnykh razlivov nefli na poverhnosti vody i grunta.*[Developing methods to eliminate accidental spills of oil on water and ground surfaces]. *Nauka proizvodstvu.No. 1 (81).* (pp. 13-17).
129. Bulgakov, A.V., Kablov, V.F., Perevalova, E.A., Zhidkov, A.N. (2007). Izuchenie vozmozhnosti okisleniya nefteshlama kislorodom vozduha [Researching the possibility of oil slime oxidation by air oxygen]. *Dvenadcataya mezhvuzovsknauchn – praktich.konf. molod. uchyonih i studentov, g. Volzhskij, 2006 g.: tez. dokl. VPI (filial) VolgGTU.* (pp. 85-86). Volgograd.
130. Hajkina L.A. (2002). *Razrabotka i issledovanie polimernykh kompozitsiy, sodержashchih neorganicheskie i metallorganicheskie soedineniya, poluchennykh na osnove*

otrabotannyh kataliticheskikh kompleksov: Avtoreferat dis. ... kand. tekhn. nauk: 03.00.16. [Developing and researching polymer compositions containing non-organic and metalorganic compounds obtained from waste catalyst complexes: abstract of a candidate of technical science thesis: 03.00.16]. Volgograd.

131. Kablov, V.F., Moskvichev, S.M., Hajkina, L.A. (2002) Razrabotka i issledovanie metalloorganicheskikh ingredientov polimernykh kompozitsiy na osnove ehpkosidnoy smoly s ispol'zovaniem otrabotannyh kataliticheskikh kompleksov [Developing and researching metalorganic ingredients of pol-

ymmer compositions based on epoxy resin using waste catalyst complexes]. *Plasticheskie massy.No. 8.* (pp. 41-44).

132. Kablov, V.F., Moskvichev, S.M., Hajkina, L.A. (2002). Funktsional'no-aktivnyye ingredienty polimernykh kompozitsiy na osnove proizvodnykh medi i hroma, poluchennykh pri pererabotke otrabotannogo katalizatora sinteza N-metilamina NTK-4 [Functionally active ingredients of polymer compositions based on copper and chrome derivatives obtained in processing the waste NTK-4 N-methylamine synthesis catalyst]. *Kauchuk i rezina.No. 4.* (pp. 12-13).

V. F. Kablov

**DEVELOPMENT AND RESEARCH OF POLYMER MATERIALS
WITH FUNCTIONALLY ACTIVE COMPONENTS**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
of FGBOU VO Volgograd State Technical University**

Abstract. The article presents an overview of research work aimed at creating polymer materials with functionally active components using a systemic approach and thermodynamic and functional-physical analyses.

Keywords: polymers, elastomers, biopolymers, hybrid polymers, thermal protection materials, fire protection, adhesion, microwave impact, modifiers, processing aids, sorbents, microfibers, functionally active components, fillers.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МОНОМЕРОВ

УДК 547.233.3+54.44

*Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, Т. М. Давыдова***ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИЗ ПРОЦЕССОВ
ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ И КРОСС-СОЧЕТАНИЯ АМИНОВ
НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tons@vstu.ru

Изучено влияние носителя на катализ процессов диспропорционирования и кросс-сочетания аминов наночастицами никеля. Показано, что применение активированного угля в качестве носителя более эффективно для проведения реакции кросс-сочетания аминов, чем для диспропорционирования первичных аминов. В то время как при проведении процесса диспропорционирования предпочтительнее использовать оксид алюминия.

Ключевые слова: катализ, наночастицы, никель, нанесенные катализаторы, амины, кросс-сочетание, диспропорционирование.

Несимметричные третичные и симметричные вторичные амины находят широкое применение в химической промышленности. Например, N-алкилпиперидины используются как катализаторы реакций получения линейных полиуретанов, нитрит ДЦГА применяется для защиты от атмосферной коррозии изделий из стали различных марок, алюминия и его сплавов, никеля, хрома и кобальта [1].

Известно, что основные промышленные способы получения несимметричных третичных и симметричных вторичных аминов требуют достаточно жестких условий – высокая температура проведения процесса, высокое давление [2]. Из литературы известно, что применение наноразмерных катализаторов позволяет проводить подобные процессы в более мягких условиях [3].

Например, для изучения поведения коллоидных металлических катализаторов была разработана новая модификация реакции Лейкарта-Валлаха, позволяющая в значительно более мягких условиях получать с высокими выходами продукты восстановительного аминирования ряда кетонов. Обнаружено, что ряд циклических кетонов вступает в реакцию Лейкарта-Валлаха в гораздо более мягких условиях при применении квазигомогенного катализа ультрадисперсными частицами меди, способными образовывать прозрачный гомогенный коллоидный рас-

твор в воде или реакционной массе, что соответствует размерам частиц менее 100 нм [4].

Описан процесс алкилирования спиртами некоторых аминов при использовании в качестве катализатора наночастиц кобальта и никеля с размером менее 20 нм. Найдено, что в ходе реакции образуются как вторичные, так и третичные амины. При этом реакции протекают при температурах не менее 150 °С, и поэтому данный способ в лабораторных условиях пригоден для высококипящих спиртов и аминов [5].

В литературе применение реакций диспропорционирования и кросс-сочетания аминов для образования новой связи C-N мало освещено и может быть предложено как новый технологичный способ получения несимметричных третичных и симметричных вторичных аминов.

Описана реакция кросс-сочетания аминов с использованием металлокомплексного иридиевого катализатора. В реакциях 4-метоксианилина с различными аминами – первичными, вторичными и третичными, наибольший выход продукта наблюдался в реакции со вторичным амином – около 90 %. Процесс проводился при 155 °С в течение 10 ч [6].

Авторами [7] проведена реакция кросс-сочетания аминов в присутствии нанесенного катализатора. Катализатором выступали наночастицы платины размером 0,8 нм, нанесенные

на γ -оксид алюминия. Данный катализатор показал эффективность в реакции моно-N-алкилирования аминов различными аминами.

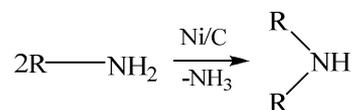
Ранее нами была проведена реакция кросс-сочетания между первичными и вторичными аминами [8]. Катализатором выступали наночастицы никеля, нанесенные на уголь марки БАУ-А, содержание Ni в полученном катализаторе, определенное фотоколориметрическим методом, составляет 0,8 % (масс.).

Использование данного катализатора в реакциях кросс-сочетания дает хорошие показатели выхода целевых продуктов – несимметричных третичных аминов, селективности основной реакции и конверсии исходного первичного амина. Например, при взаимодействии бензиламина с избытком пиперидина, по данным хромато-масс-спектрологии, выход N-бензилпиперидина составил 79 % при селективности основной реакции 80 %.

С целью изучения влияния природы носителя наночастиц никеля на технологические показатели процесса, в рамках данного исследования нами были проведены реакции с использованием никелевых катализаторов на различных носителях.

Так, например, была исследована реакция диспропорционирования в присутствии наночастиц никеля, иммобилизованных на активированном угле марки БАУ-А (катализатор $Ni^0/C_{акт}$).

Общая схема реакции:



В качестве исходных первичных аминов были использованы 1-гексиламин, циклогексиламин и бензиламин. Интервал температур, в котором проводились реакции – 200–230 °С. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Выход целевого продукта (f) – симметричного вторичного амина не превышает 32 %. Например, в случае циклогексиламина конверсия (X_A) составила 96 %, но дальнейшее превращение продукта в фенилциклогексиламин значительно снижает селективность реакции (Φ_R). На основании полученных результатов установлено, что катализатор $Ni^0/C_{акт}$ малоэффективен в реакциях диспропорционирования аминов.

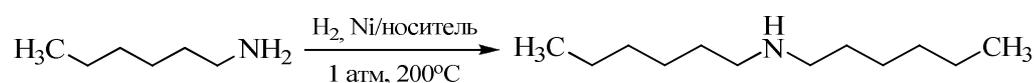
Таблица 1

Изучение процесса диспропорционирования аминов при катализе наночастицами никеля, иммобилизованными на активированном угле марки БАУ-А

| Исходный амин | Целевой продукт | t, °С | X _A , % | Φ _R , % | f, % |
|---------------|------------------------------|-------|--------------------|--------------------|------|
| | $CH_3(CH_2)_5NH(CH_2)_5CH_3$ | 200 | 10 | 55 | 6 |
| | | 230 | 96 | 36 | 32 |
| | | 200 | 70 | 64 | 25 |

Для более подробного исследования влияния носителя наночастиц никеля на реакцию

диспропорционирования аминов была выбрана реакция получения дигексиламина:



В качестве носителя использовались: активированный уголь марки БАУ-А, оксид алюминия

Al_2O_3 и алюмосиликатный катализатор крекинга Цеокар-2 (фракция носителей 1–1,5 мм).

Таблица 2

Характеристики носителя марки Цеокар-2

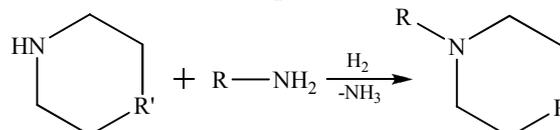
| | |
|---|---------|
| Насыпная плотность, г/см ³ | 0,68 |
| Удельная площадь поверхности, м ² /г | 210 |
| Удельный объем пор, см ³ /г | 0,50 |
| Химический состав, % (масс.) | |
| SiO ₂ | 83–86 |
| Na ₂ O | 0,2–0,3 |
| La ₂ O ₃ | 1,8–1,2 |
| Al ₂ O ₃ | 9,7 |
| Содержание цеолита, % (масс.) | 10 |

Таблица 3

Исследование процесса диспропорционирования гексиламина в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на различные носители

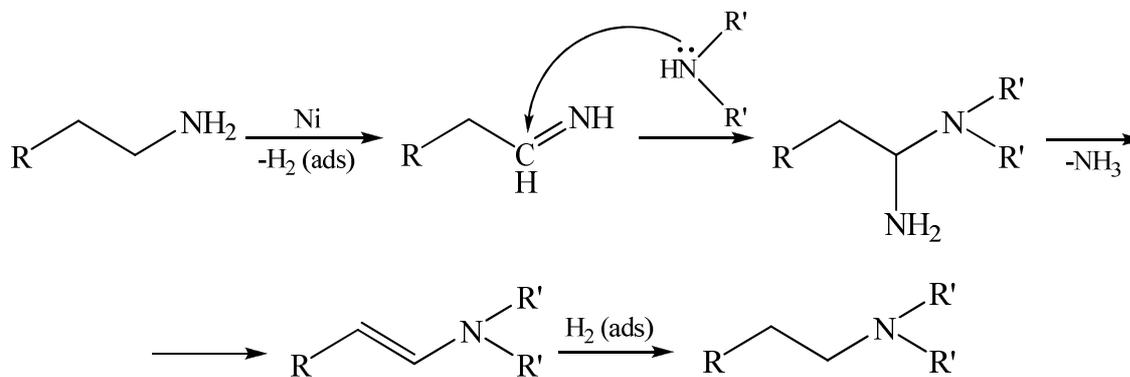
| Катализатор | X _A , % | Φ _R , % | f, % |
|---|--------------------|--------------------|------|
| Ni ⁰ /C _{акт} | 10 | 55 | 6 |
| Ni ⁰ /цеокар-2 | 64 | 69 | 19 |
| Ni ⁰ /Al ₂ O ₃ | 95 | 90 | 88 |

Также были осуществлены реакции кросс-сочетания между первичными и вторичными аминами в присутствии нанесенного на Al₂O₃ никелевого катализатора по схеме:



где R: 1-C₈H₁₇, C₆H₅CH₂, цикло-C₆H₁₁;
R': -O-, -CH₂-.

Предполагаемый механизм реакции кросс-сочетания аминов включает стадию дегидрирования первичного амина в альдимин, реакцию конденсации альдимины со вторичным амином с образованием аминаля, который неустойчив и элиминирует молекулу аммиака. Образовавшийся енамин далее гидрируется адсорбированным на поверхности катализатора водородом в целевой несимметричный третичный амин:

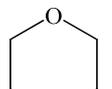
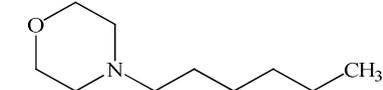
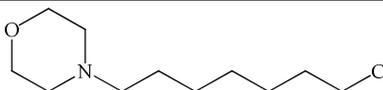


Для исследования процесса кросс-сочетания при катализе наночастицами никеля, нанесенными на Al₂O₃ (катализатор Ni⁰/Al₂O₃), в качестве исходных аминов были выбраны гексиламин и октиламин – первичные амины (А), и морфолин – вторичный амин (В). Соотношение первичный амин:вторичный амин, равное 1:10, было выбрано с целью подавления побочной реакции образования диспропорциониро-

вания первичных аминов. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Полученные результаты показывают, что, в отличие от реакции диспропорционирования аминов, применение Al₂O₃ дает существенное снижение выхода целевых продуктов ввиду уменьшения степени конверсии по сравнению с активированным углем.

Изучение процесса кросс-сочетания аминов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на Al_2O_3

| Исходные амины | | A:B | Целевой продукт | t, °C | X _A , % | Φ _R , % | f, % |
|---|---|------|--|-------|--------------------|--------------------|------|
| A | B | | | | | | |
| CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂ |  | 1:10 |  | 200 | 8 | 43 | 15 |
| CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂ |  | 1:10 |  | 200 | 6 | 71 | 5 |

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных установлено, что применение катализатора $Ni^0/C_{акт}$ более эффективно для кросс-сочетания аминов, чем для диспропорционирования первичных аминов. В то время как катализатор Ni^0/Al_2O_3 , напротив, предпочтительнее использовать при проведении процесса диспропорционирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Фотоколориметрический анализ был выполнен на спектрофотометре UV-1800.

Приготовление катализатора. Катализатор получают путем пропитки твердого носителя водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ в течение 1 суток, фильтрации и промывки дистиллированной водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия $NaBH_4$ 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 160–230 °C. 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 12X18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм, помещенный в электрическую печь с высотой зоны нагрева 50 мм.

Ди-1-гексиламин.

а) На катализатор $Ni^0/C_{акт}$ подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч)

подается 1-гексиламин. Температура синтеза составляет 200 °C. Конверсия 1-гексиламина – 10 %. Селективность – 55 %. Выход ди-1-гексиламина – 6 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), m/e ($I_{отн}$, %): 186.0 (10) [M+1], 113.8 (59), 44.0 (100), 43.0 (10), 41.0 (11).

б) На катализатор Ni^0/Al_2O_3 подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается 1-гексиламин. Температура синтеза составляет 200 °C. Конверсия 1-гексиламина – 95 %. Селективность – 90 %. Выход ди-1-гексиламина – 88 %.

в) На катализатор $Ni^0/цеокар-2$ подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается 1-гексиламин. Температура синтеза составляет 200 °C. Конверсия 1-гексиламина – 64 %. Селективность – 69 %. Выход ди-1-гексиламина – 19 %.

Дициклогексиламин. На катализатор подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается циклогексиламин. Температура синтеза составляет 230 °C. Конверсия циклогексиламина – 96 %. Селективность – 35 %. Выход дициклогексиламина – 32 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), m/e ($I_{отн}$, %): 182.9 (8) [M+2], 182.0 (73) [M+1], 181.0 (14) [M], 138.9 (10), 138.0 (100), 56.0 (31), 55 (10).

Дибензиламин. На катализатор $Ni^0/C_{акт}$ подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается бензиламин. Температура синтеза составляет 200 °C. Конверсия бензиламина – 70,1 %. Селективность – 64 %. Выход дибензиламина – 25 %. Масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), m/e ($I_{отн}$, %): 197.9 (18) [M+1], 197.0 (8) [M], 196.0 (25) [M-1], 105.9 (72), 91.9 (14), 91.0 (100), 77.0 (10), 65.0 (21).

N-Гексилморфолин. На катализатор Ni^0/Al_2O_3 подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь гексиламина (0,6 л/(кг_{кат}·ч)) и морфолина (3,0 л/(кг_{кат}·ч)). Температура синтеза составляет 200 °C. Кон-

версия гексилamina – 8 %. Селективность – 43 %. Выход N-гексилморфолина – 15 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}\%$): 173.0 (2) [M+2], 172.1 (20) [M+1], 99.9 (100), 70.0 (12).

N-1-Октилморфолин. На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подается водород с расходом 5 мл/мин и с расходом 3,6 л/(кг_{кат}·ч) подается смесь 1-октиламина (0,6 л/(кг_{кат}·ч)) и морфолина (3,0 л/(кг_{кат}·ч)). Температура синтеза составляет 200 °С. Конверсия 1-октиламина – 6 %. Селективность – 71 %. Выход N-1-октилморфолина – 5 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}\%$): 200.1(16) [M+1], 101.0 (6), 100.0 (100), 70.2 (6).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы атмосферной коррозии / И. Л. Розенфельд, В. П. Персианцева – М.: Наука, 1985.
2. Органикум. В 2 т. Т. 2: пер. с нем. – М.: Мир, 1992. – 474 с.
3. Попов, Ю. В. Наноразмерные частицы в катализе реакций образования новых связей углерод–углерод и углерод–элемент. Часть I. Реакции без циклообразования (Обзор) / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, С. Е. Латышова, А. О. Панов, А. А. Донцова, П. М. Ширханян, К. В. Щербакова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 7–25.
4. Мохов, В. М. Модификация реакции Лейкарта–Валлаха с использованием катализа наночастицами меди / В. М. Мохов, Ю. В. Попов, Чан Тхань Вьет // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (62) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 64–68.
5. Попов, Ю. В. Прямое алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и кобальта / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Нгуен Тхи Тху Тхао // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 2 (75) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2011. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 32–36.
6. Saidi, O. Selective Amine Cross-Coupling Using Iridium-Catalyzed “Borrowing Hydrogen” Methodology / O. Saidi, A. J. Blacker, M. M. Farah, S. P. Marsden, M. J. Williams // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 48. P. 7375-7378.
7. Shimizu, K. Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts / K. Shimizu, K. Shimura, K. Ohshima, M. Tamura, A. Satsuma // *Green Chem*. 2011. Vol. 13. P. 3096.

8. Попов Ю. В. Реакции кросс-сочетания аминов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на активированный уголь / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, А. О. Панов, Т. М. Давыдова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 37–41.

REFERENCES

1. Rozenfel'd, I. L. Inhibitory atmosferynoy korrozii / I. L. Rozenfel'd, V. P. Persiantseva – M.: Nauka, 1985.
2. Organikum: V 2t. T. 2: per. s nem. – M.: Mir, 1992. – 474 s.
3. Popov Yu. V. Nanorazmernyye chastitsy v katalize reaktsiy obrazovaniya novykh svyazey uglerod–uglerod i uglerod–element. Chast' I. Reaktsii bez tsikloobrazovaniya (Obzor) / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov, S.Ye. Latyshova, A.O. Panov, A.A. Dontsova, P.M. Shirkhanyan, K.V. Shcherbakova // *Izvestiya VolgGTU. Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov.* - Volgograd, 2016. - № 4 (183). - С. 7-25.
4. Mokhov, V. M. Modifikatsiya reakcii Lejkarta-Vallaha s ispol'zovaniem kataliza nanochasticami medi / Mokhov V. M., Popov Yu. V., Chan Than' V'et // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. st. №2 (62) / VolgGTU. - Volgograd, 2010. (Ser. Himiya i tehnologiya jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. V. 7) - S. 64-68.*
5. Popov, Yu. V. Prjamoje alkilirovanie aminov spirtami pri katalize nanochasticami nikelja i kobal'ta / Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nguen Thi Thu Thao // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. st. №2 (75) / VolgGTU. - Volgograd, 2011. (Ser. Himiya i tehnologiya jelementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov. V. 8) - S. 32-36.*
6. Saidi, O. Selective Amine Cross-Coupling Using Iridium-Catalyzed “Borrowing Hydrogen” Methodology / O. Saidi, A. J. Blacker, M. M. Farah, S. P. Marsden, M. J. Williams // *Angewandte Chemie*. 2009. Vol. 48. P. 7375-7378.
7. Shimizu, K. Selective cross-coupling of amines by alumina-supported palladium nanocluster catalysts / K. Shimizu, K. Shimura, K. Ohshima, M. Tamura, A. Satsuma // *Green Chem*. 2011. Vol. 13. P. 3096.
8. Popov Yu. V. Reaktsii kross-sochetaniya aminov v prisutstvii nikel'evogo katalizatora, nanesennogo na aktivirovannyi ugol' / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, A.O. Panov, T.M. Davydova // *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta: mezhvuz. sb. науч. st. № 12 (191) / VolgGTU. - Volgograd, 2016. (Ser. Khimiya i tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimernykh materialov) - S. 37-41.*

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, S. E. Latyshova, A. O. Panov, T. M. Davydova

THE INFLUENCE OF THE SUPPORT ON CATALYSIS OF PROCESSES OF DISPROPORTIONATION AND CROSS-COUPLING OF AMINES BY NICKEL NANOPARTICLES

Volgograd State Technical University

Abstract. The effect of the support on the catalysis of disproportionation and cross-coupling of amines by nickel nanoparticles is studied. It is shown that the use of activated carbon as a carrier is more effective for carrying out the cross-coupling reaction of amines than for disproportionation of primary amines. While it is preferable to use alumina oxide in the process of disproportionation.

Keywords: catalysis, nanoparticles, nickel, supported catalysts, amines, cross-coupling, disproportionation.

УДК 547.241.298.2.057

*В. Е. Шишкин, Ю. В. Попов, О. В. Анищенко, М. А. Шевченко,
С. В. Уфимцев, А. А. Мороз, И. А. Кошелева*

**С-ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ АЦЕТИМИДАТЫ
В РЕАКЦИИ С ТРИМЕТИЛХЛОРСИЛАНОМ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

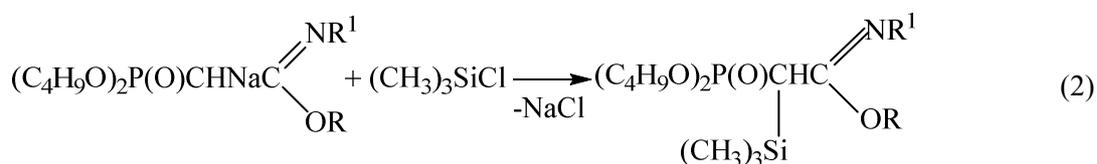
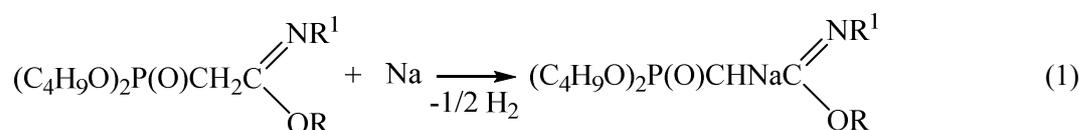
Изучено взаимодействие натриевых производных С-фосфорилированных ацетимидатов с триметилхлорсиланом. Разработан удобный метод синтеза новых N-замещенных (2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидатов, обладающих потенциальной биологической активностью.

Ключевые слова: С-фосфорилированные ацетимидаты, СН-кислотные свойства, силилирование, С-силилированные ацетимидаты.

Кремнийорганические соединения, обладая комплексом разнообразных и полезных свойств, применяются во многих отраслях народного хозяйства: в машиностроении, строительстве, металлургии, сельском хозяйстве, медицине [1]. Фосфорсодержащие имидаты являются важными полупродуктами для фосфорорганического синтеза, кроме того среди них найден ряд веществ с фунгицидной, инсектицидной, акарицидной, гербицидной и другими видами активности [2–5]. Введение атома кремния дает воз-

можность получить новые структуры имидатов и расширить область их применения.

Продолжая изучение СН-кислотных свойств активированной метиленовой группы фосфорилированных производных имидовых кислот [6], исследовано взаимодействие натриевых производных N-замещенных дибутоксифосфорилацетимидатов с триметилхлорсиланом. Реакция протекает селективно в мягких условиях с образованием продуктов С-силилирования:



где R = CH₃; C₂H₅; R¹ = CH₃C(O); C₆H₅C(O); Si(CH₃)₃.

Вначале N-замещенные С-фосфорилированные ацетимидаты взаимодействуют с металлическим натрием по активированной метиленовой группе с образованием металлоорганического соединения (1). Затем натриевое производное N-замещенного С-фосфорилированного ацетимидата взаимодействует с триметилхлорсиланом с образованием С-силилированного ацетимидата (2).

К С-фосфорилированному ацетимидату, растворенному в безводном диоксане добавляют эквимольное количество мелкодиспергированного натрия при перемешивании и температуре 20÷30 °С. Процесс проводят до полного

превращения натрия, что легко контролируется визуально. Затем к полученному натриевому производному С-фосфорилированного ацетимидата, при перемешивании и температуре 20÷30 °С, добавляют по каплям расчетное количество триметилхлорсилана в диоксане. Использование в данном процессе избытка до 10 % триметилхлорсилана, по сравнению со стехиометрическим количеством, необходимо для обеспечения полной конверсии натриевого производного, так как в условиях реакции возможен небольшой унос триметилхлорсилана. Для завершения реакции с триметилхлорсиланом рекомендуется постепенное повышение

температуры реакционной смеси до 50÷55 °С. Для выделения целевого вещества реакционную массу охлаждают до температуры 20÷30 °С, хлорид натрия отделяют фильтрованием, растворитель и избыток непрореагировавшего триметилхлорсилана удаляют отгонкой в вакууме (при 15–20 гПа), остаток вакуумируют в течение 1 часа при 50 °С и 2÷4 гПа. Для получения химически чистых соединений осуществляют дополнительную очистку полученных соединений методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле марки μLC 5/40. Выход составил 76–82 %. Идентификацию синтезированных соединений проводили по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопии.

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

В связи с возможной высокой биологической активностью полученных N-замещенных (2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)-ацетимидатов, 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 N-замещенные (2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)-ацетимидаты обладают потенциальной противовоспалительной, анальгетической активностью, а также потенциальной ингибирующей активностью в отношении диметилаллилтрансферазы и глицерил-эфир монооксигеназы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил-N-ацетил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. К раствору 5 г (0,0163 моль) этил-N-ацетил(дибутоксифосфорил)-ацетимидата в 10 мл осушенного диоксана при перемешивании и температуре 20÷30 °С прибавляют небольшими порциями 0,37 г (0,0163 моль) натрия. Реакционную массу перемешивают до полного исчезновения натрия. К раствору полученного натриевого производного ацетимидата при перемешивании и температуре 20÷30 °С добавляют по каплям 1,85 г (0,0171 моль) триметилхлорсилана в 5 мл диоксана. Мольное соотношение этил-N-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,05. Температуру реакционной массы повышают до 50–55 °С и переме-

шивают в течение 30 минут. Соль хлорида натрия отделяют фильтрованием, растворитель удаляют отгонкой в вакууме (при 15–20 гПа). Очищают вещество методом адсорбционной колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ : диэтиловый эфир : гексан = 1:1:1(об.) (R_f 0,54, силуфол. Проявление парами иода). Выход 5,28 г (80 %). n_D^{20} 1,4914, d_4^{20} 1,0880. Найдено, %: N 3,69, P 8,18. $C_{17}H_{36}O_5NPSi$. Вычислено, %: N 3,56, P 7,89.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 (9H, SiCH_3); 0,899 т (6H, CH_3); 1,08 т (3H, CH_3); 1,36 м (8H, CH_2); 2,41 с (3H, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$); 2,86 д (1H, CHP); 3,92 к (2H, OCH_2); 4,03 м (4H, CH_2OP).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 754, 862-880 (C-Si); 964-1066 (POC); 1162(O-C-O); 1294 (P=O); 1666 (C=N); 1774 (C=O).

Этил-N-бензоил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. Синтезировали аналогично из 5 г (0,014 моль) этил-N-бензоил-(дибутоксифосфорил)ацетимидата, 0,31 г (0,014 моль) натрия и 1,67 г (0,0154 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение этил-N-бензоил-(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,1. Выход 4,63 г (78 %). n_D^{20} 1,5122, d_4^{20} 1,0576. Найдено, %: N 3,43, P 7,25. $C_{22}H_{38}NO_5PSi$. Вычислено, %: N 3,08, P 6,8.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 (9H, SiCH_3); 0,87 т (6H, CH_3); 1,08 т (3H, CH_3); 1,33 м (8H, CH_2); 2,81 д (1H, CHP); 3,63 к (2H, OCH_2); 4,02 м (4H, CH_2OP); 7,14 м (5H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 766, 808-862 (C-Si); 970-1070 (POC); 1144(C-O-C); 1246 (P=O); 1600 (C=C); 1654 (C=N); 1774 (C=O).

Этил-N-триметилсилил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. Синтезировали аналогично из 5 г (0,0142 моль) этил-N-триметилсилил(дибутоксифосфорил)ацетимидата, 0,33 г (0,0142 моль) натрия и 1,66 г (0,0153 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение этил-N-триметилсилил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,08. Выход 4,69 г (78 %). n_D^{20} 1,4498, d_4^{20} 1,0676. Найдено, %: N 3,63, P 7,59. $C_{18}H_{42}NO_5PSi_2$. Вычислено, %: N 3,31, P 7,33.

Спектр ЯМР ^1H (CCl_4), м.д.: 0 (18H, SiCH_3); 0,87 т (6H, CH_3); 1,08 т (3H, CH_3); 1,34 м (8H, CH_2); 2,88 д (1H, CHP); 3,62 к (2H, OCH_2); 4,03 м (4H, CH_2OP).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 756, 800-852 (C-Si); 990-1080 (POC); 1136(C-O-C); 1280 (P=O); 1668 (C=N).

Метил-N-ацетил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. Синтезировали аналогично из 5 г (0,0163 моль) метил-N-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетимидата, 0,375 г (0,0163 моль) натрия и 1,86 г (0,0171 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение метил-N-ацетил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,05. Выход 5,07 г (82 %). n_D^{20} 1,4852, d_4^{20} 1,0261. Найдено, %: N 3,83, P 8,59. $C_{16}H_{34}NO_5PSi$. Вычислено, %: N 3,69, P 8,18.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0 (9H, $SiCH_3$); 0,897 т (6H, CH_3); 1,35 м (8H, CH_2); 2,4 с (3H, $CH_3C(O)$); 2,865 д (1H, CHP); 3,56 с (3H, OCH_3); 4,03 м (4H, CH_2OP).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 754, 862-886 (C-Si); 964-1066 (POC); 1162(O-C-O); 1294 (P=O); 1664 (C=N); 1774 (C=O).

Метил-N-бензоил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. Синтезировали аналогично из 5 г (0,0136 моль) метил-N-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетимидата, 0,31 г (0,0136 моль) натрия и 1,62 г (0,0149 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение метил-N-бензоил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1,1. Выход 4,54 г (76 %). n_D^{20} 1,4815, d_4^{20} 1,0336. Найдено, %: N 3,63, P 7,59. $C_{21}H_{36}NO_5PSi$. Вычислено, %: N 3,17, P 7,03.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0 (9H, $SiCH_3$); 0,86 т (6H, CH_3); 1,31 м (8H, CH_2); 2,81 д (1H, CHP); 3,59 с (3H, OCH_3); 4,02 м (4H, CH_2OP); 7,21 м (5H, C_6H_5).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 760, 808-862 (C-Si); 970-1070 (POC); 1140(C-O-C); 1264 (P=O); 1600 (C=C); 1654 (C=N); 1774 (C=O).

Метил-N-триметилсилил(2-триметилсилил-2-дибутоксифосфорил)ацетимидат. Синтезировали аналогично из 5 г (0,0148 моль) метил-N-триметилсилил(дибутоксифосфорил)ацетимидата, 0,34 г (0,0148 моль) натрия и 1,6 г (0,0148 моль) триметилхлорсилана. Мольное соотношение метил-N-триметилсилил(дибутоксифосфорил)ацетимидат : натрий : триметилхлорсилан = 1: 1: 1. Выход 4,85 г (80 %). n_D^{20} 1,4898, d_4^{20} 1,0445. Найдено, %: N 3,56, P 7,81. $C_{17}H_{40}NO_5PSi_2$. Вычислено, %: N 3,42, P 7,58.

Спектр ЯМР 1H (CCl_4), м.д.: 0 (18H, $SiCH_3$); 0,81 т (6H, CH_3); 1,34 м (8H, CH_2); 2,88 д (1H, CHP); 3,68 с (3H, OCH_3); 4,03 м (4H, CH_2OP).

ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 756, 804-852 (C-Si); 970-1080 (POC); 1136(C-O-C); 1280 (P=O); 1666 (C=N).

ЯМР 1H -спектры регистрировали на спектрометре «Varian Mercury 300 ВВ», рабочая частота – 300 МГц, растворитель – четыреххлористый углерод. ИК-спектры сняты на приборе «SPECORD М 82». Спектры жидких веществ снимались в тонком слое.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Андрианов, К. А. Кремнийорганические соединения / К. А. Андрианов. – М.: ГНТИХЛ, 1955. – 520 с.
2. Шишкин, В. Е. Фунгицидная активность фосфорилированных имидатов / В. Е. Шишкин [и др.] // Известия ВолгГТУ: межвуз. сб. науч. ст. № 5 (31) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2007. – (Серия «Химия и технология элементарноорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 4). – С. 62–65.
3. Пат. 1455633 РФ, МПК 5 С 07 F 9/24, 9/09, А 61 К 31/675. О,О-диизопропил-О-[1,1-диметил-2-пропил-тио-2-(О-О-диизопропилфосфорил)имино]-этилфосфат, обладающий бактерицидной активностью / Но Б. И., Шишкин В. Е., Южно Ю. М., Уфимцев С. В., Медников Е. В., Вальков Б. Г.; Ястребов В. И.; заявл. 11.06.1987; опубл. 27.05.1999.
4. Пат. 1241688 РФ, МПК 5 С 07 F 9/40, 9/24, А 61 К 31/66. С, N-фосфорилированные имидаты, обладающие противочумной активностью / Шишкин В. Е., Медников Е. В., Но Б. И., Вальков Б. Г., Ястребов В. И.; заявл. 30.05.1984; опубл. 27.05.1999.
5. Пат. 1389238 РФ, МПК 5 С 07 F 9/40, А 61 К 31/66. N-ацилированные фосфорсодержащие бутилтиоимидаты, обладающие бактерицидной активностью против возбудителей чумы и стафилококковой инфекции / Шишкин В. Е., Медников Е. В., Южно Ю. М., Но Б. И., Николенко Л. И., Вальков Б. Г., Ястребов В. И.; ВолгГТУ; заявл. 07.07.1986; опубл. 27.05.1999.
6. Шишкин, В. Е. Реакции С-фосфорилированных ацетамидов и ацетамидинов с участием СН-кислотной метиленовой группы / В. Е. Шишкин [и др.] // Журнал общей химии. – 2016. – Т. 86, вып. 3. – С. 378–385.

REFERENCES

1. Andrianov, K.A. Organosilicon compounds / K.A. Andrianov. - Moscow: GNTILL, 1955. - 520 p.
2. Shishkin, V.E. Fungicidal activity of phosphorylated imidates / V.E. Shishkin [and others] // Izvestia VSTU: interuniversity collection of scientific articles, № 5 (31) / VSTU. - Volgograd, 2007. - P. 62-65. (Chemistry and Technology of Heteroorganic Monomers and Polymer Materials, V. 4).
3. Pat. 1455633 RF, MPK 5 C 07 F 9/24, 9/09, A 61 K 31/675. O,O-Diisopropyl-O-[1,1-dimethyl-2-propyl-thio-2-(O-diisopropylphosphoryl) -imino]-ethylphosphate having bactericidal activity. But, V.E. Shishkin, Yu.M. Yukhno, S.V. Ufimtsev, E.V. Mednikov, B.G. Valkov; Yastrebov V.I. VolgGTU. - Declared. 06.11.1987; Publ. 05.27.1999/
4. Pat. 1241688 RF, MPK 5 C 07 F 9/40, 9/24, A 61 K 31/66. C, N-phosphorylated imidates with antiplague activity / V.E. Shishkin, E.V. Mednikov, B.I. No, B.G. Valkov, V.I. Yastrebov; VolgGTU. Declared. 05.30.1984; Publ. 05.27.1999.
5. Pat. 1389238 RF, MPK 5 C 07 F 9/40, A 61 K 31/66. N-acylated phosphorus-containing butylthioimidates having bactericidal activity against plague pathogens and staphy-

lococcal infection / V.E. Shishkin, E.V. Mednikov, Yu.M. Yukhno, B.I. No, L.I. Nikolenko, B.G. Valkov, V.I. Yastrebov; VolgGTU. - Declared. 07.07.1986; Publ. 05.27.1999.

6. Shishkin, V.E. Reactions of C-phosphorylated acetimidates and acetamidines, involving the CH-acid methylene group / V.E. Shishkin [and others] // Journal of General Chemistry. - 2016. - Vol. 86, №. 3. - P. 378-385.

*V. E. Shishkin, Yu. V. Popov, O. V. Anishchenko, M. A. Shevchenko,
C. V. Ufimtsev, A. A. Moroz, I. A. Kosheleva*

C-PHOSPHORYLATED ACETIMIDATES IN THE REACTION WITH CHLOROTRIMETHYLSILANE

Volgograd State Technical University

The interaction of sodium derivatives of C-phosphorylated acetimidates with chlorotrimethylsilane was studied. A convenient method for the synthesis of new N-substituted (2-trimethylsilyl-2-dibutoxyphosphoryl) acetimidates with potential biological activity has been developed.

Keywords: C-phosphorylated acetimidates, silylation, C-silylated acetimidates

УДК 547.233.3+547.239.2+54.44

Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, П. М. Ширханян

ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АМИНИРОВАНИЕ НИТРИЛОВ В ПРИСУТСТВИИ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА АЛЮМОСИЛИКАТНЫЙ НОСИТЕЛЬ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: tons@vstu.ru

Установлено, что применение алюмосиликатного носителя позволяет получить эффективный и стабильный катализатор восстановительного аминирования нитрилов, позволяющий синтезировать несимметричные вторичные и третичные амины с высокими выходами.

Ключевые слова: катализ, никель, нитрилы, амины, восстановительное аминирование.

Реакции алкилирования аминов широко применяются в промышленности и лабораторной практике для получения вторичных и третичных аминов различного строения. Перспективным сырьем для синтеза алкиламинов являются нитрилы, восстановление которых водородом в присутствии аминов позволяет получать несимметричные вторичные и третичные амины [1].

Ранее было установлено, что восстановительное аминирование карбонитрилов при катализе наночастицами никеля, нанесенными на активированный уголь Ni/C в реакторе вытеснения в газовой фазе или в системе «газ-жидкость-твердый катализатор» протекает при атмосферном давлении водорода с образованием несимметричных вторичных или третичных аминов. [2].

Главным недостатком предложенного способа является необратимая дезактивация катализатора. В литературе подробно описано дезактивирующее действие нитрилов на металлические катализаторы гидрирования.

Так, в работе [3] исследован процесс гидрирования ацетонитрила при атмосферном давлении и температуре 70 °С с использованием в присутствии никелевой черни и никеля нанесенного на носители: MgO, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, ThO₂ и UO₂. Катализаторы дезактивировались в течение 5 часов.

Ряд авторов объясняет дезактивацию нитрилами катализаторов гидрирования хемосорбцией. Так, с поверхности никеля Ренея ацетонитрил десорбируется при температурах выше 75 °С, однако, остаются более сильно адсорбированные фрагменты или молекулы нитрила, которые десорбируются при температуре выше 180 °С. Разложение ацетонитрила дает два типа углеродистых соединений, которые дезактивируют катализатор. Маккарти и Уайз [4] и Кок [5] определили адсорбированные частицы, как α-углерод и карбид никеля. Эти соединения могут быть гидрированы при температуре выше 200 °С, таким образом, восстанавливая активность катализатора. Дезактивацию катализатора во время гидрирования ацетонитрила можно

также предотвратить с помощью применения высоких давлений водорода [6].

Известно, что алюмосиликатные и цеолитные катализаторы повышают стабильность металлических активных центров к действию каталитических ядов. В частности, при применении цеолита LaY в качестве носителя для Pd катализатора гидрокрекинга, последний имеет исключительную устойчивость даже к такому сильному каталитическому яду, как сероводород. [7]. Руководствуясь схожими соображениями, нами был синтезирован никелевый катализатор на алюмосиликатном носителе. В качестве алюмосиликатного носителя был выбран катализатор крекинга Цеокар-2, содержащий 10 % (масс.) цеолита NaY и до 1,8 % (масс.) La₂O₃ (остальное – SiO₂). [8].

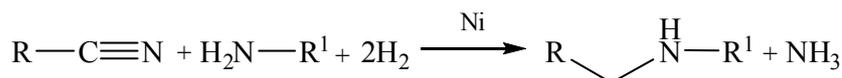
В присутствии катализатора Ni/Цеокар-2 приемлемые выходы достигаются лишь при температурах 180–240 °С, однако конверсия нитрила увеличивается с ростом температуры.

Для катализатора Ni/C для большинства исследованных субстратов оптимальная температура реакции находилась в интервале 120–150 °С, при более высоких температурах наблюдалось существенное снижение его активности.

Такое различие в рабочей температуре катализаторов может быть объяснено сильным взаимодействием металл–носитель, снижающим каталитическую активность, но повышающим при этом стабильность металлических частиц.

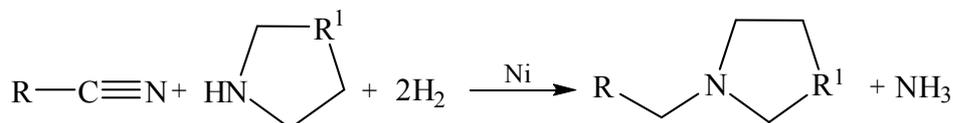
Относительная стабильность катализатора позволяет использовать меньший избыток водорода, по сравнению с катализатором Ni/C. Установлено, что в реакции восстановительного аминирования валеронитрила морфолином катализатор не теряет активность в течение 14 часов при 180 °С и шестикратном мольном избытке водорода.

Было проведено восстановительное аминирование нитрилов различного строения первичными аминами по схеме:



где R = CH₃(CH₂)₂-, CH₃(CH₂)₃-, (CH₃)₂CH₂-;
R¹ = фенил, циклогексил;

Аналогичным образом было осуществлено получение третичных аминов из циклических вторичных аминов по схеме:



где R = CH₃CH₂-, CH₃(CH₂)₂-, CH₃(CH₂)₃-, фенил; R¹ = -CH₂O-, -CH₂-, -CH₂CH₂-;

Результаты экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Восстановительное аминирование нитрилов в присутствии катализатора Ni/Цеокар-2

| Продукт | Температура, °С | Мольное соотношение реагентов | Конверсия нитрила, % | Выход, % |
|----------------------|-----------------|-------------------------------|----------------------|----------|
| Бутилморфолин | 200 | 1:2:6 | 82 | 67 |
| Пентилморфолин | 185 | 1:2:6 | 81 | 77 |
| Изобутилпирролидин | 200 | 1:2:10 | 75 | 60 |
| Бутилциклогексиламин | 220 | 1:1:5 | 83 | 52 |
| Изобутиланилин | 240 | 1:2:10 | 83 | 62 |
| Бензилпирролидин | 200 | 1:2:12 | 100 | 38 |

Установлено, что строение субстратов имеет существенное влияние на выход продуктов. Так, в реакции восстановительного аминирования

бутиронитрила морфолином выход бутилморфолина достигает 67 %, однако в аналогичных условиях существенных выходов изобу-

тилморфолина и изобутилпиперидина добиться не удалось. При этом по реакции изобутиро-нитрила с пирролидином был получен изобутилпирролидин с выходом 60 %. Установлено также, что пирролидин вступает в реакцию с бензонитрилом, однако выход продукта составляет только 38 % ввиду протекания побочных реакций гидрирования бензонитрила в бензиламин и дибензиламин. По-видимому, такое влияние строения субстратов связано с механизмом адсорбции или реакции на поверхности катализатора.

Носитель катализатора, однако, не оказывает существенного влияния на селективность реакции, что, вероятно, объясняется катализом всех стадий реакции металлическими центрами и незначительным вкладом кислотно-основных свойств носителя.

Таким образом, установлено, что применение алюмосиликатного носителя Цеокар-2 позволяет получить эффективный и стабильный катализатор восстановительного аминирования нитрилов, позволяющий получать несимметричные вторичные и третичные амины с высокими выходами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

Приготовление катализатора. Навеску носителя 2 г (фракция 1–1,5 мм) 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 водой несколько раз. Восстановление NaBH_4 проводили 3 порциями по 0,1 г при комнатной температуре в течение 2–3 мин на порцию.

Восстановленный катализатор загружают в реактор во влажном виде между слоями насадки из стекла, осушают от воды в токе водорода при 120 °С непосредственно перед реакцией. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12X18H10T с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. Температура внутри реакции контролируется при помощи термопары. Расход водорода регулировали генератором водорода ГВ-7.

Н-Бутилморфолин. В реактор при температуре 200 °С подается жидкая смесь бутиро-нитрила и морфолина с расходом 1,8 мл/ч, точно с ней одновременно подается водород с расходом 1 л/ч (соотношение нитрил : амин :

водород = 1:2:6). Конверсия нитрила – 82 %. *Н-Бутилморфолин*, выход – 67 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), 143.9 (10) [M+1], 142.7 (3) [M], 99.9 (100), 70.0 (16). *Дибутиламин*, выход – 12 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 130.8 (2) [M+2], 129.8 (15) [M+1], 128.6 (2) [M], 99.8 (8), 85.8 (100), 70 (15), 56.9 (33), 44.1 (20), 43.0 (20), 41.1 (34). *Трибутиламин*, выход – 2 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 184.0 (2), 141.8 (100), 99.9 (75), 58.0 (55), 44.0 (11), 41.0 (8).

Н-Пентилморфолин. Аналогично предыдущему примеру, температура – 185 °С, соотношение нитрил : амин : водород = 1:2:6. Конверсия нитрила – 81 %. *Н-Пентилморфолин*, выход – 77 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), 158.1 (28) [M+1], 100.1 (100), 99.2 (7), 70.1 (12). *Трипентиламин*, выход – 4 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 228.2 (14) [M+1], 170.0 (100), 114.0 (55), 58.0 (40), 171.0 (12).

Н-Изобутилпирролидин. Аналогично предыдущему примеру, температура – 200 °С, соотношение нитрил : амин : водород = 1:2:10. Конверсия нитрила – 75 %. *Н-Изобутилпирролидин*, выход – 60 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 128.0 (19) [M+1], 126.9 (2) [M], 84.0 (100), 42.0 (8). *Изобутилендиизобутиламин*, выход – 10 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 127.8 (13) [M+1], 126.7 (4) [M], 111.9 (8), 83.9 (100), 82.1 (8), 70.0 (10), 67.0 (11), 57.0 (46), 56.0 (38), 55.0 (15), 42.0 (23), 41.1 (43), 40.1 (4). *Диизобутиламин*, выход – 5 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 129.8 (12) [M+1], 128.9 (3) [M], 126.8 (1), 100.8 (29), 99.8 (75), 85.8 (22), 73.9 (100), 73.0 (19), 72.0 (38), 57.9 (10), 56.9 (26), 56.0 (23), 55 (37). 46.0 (39), 43.0 (19), 41.1 (40).

Н-Бутилциклогексиламин. Аналогично предыдущему примеру, температура – 220 °С, соотношение нитрил : амин : водород = 1:2:5. Конверсия нитрила – 83 %. *Бутилциклогексиламин*, выход – 52 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 156.8 (4) [M+2], 155.9 (33) [M+1], 154.8 (3) [M], 111.9 (100), 83.0 (2), 70.2 (6), 57 (3), 56.1 (15), 41.1 (10). *Ди-н-бутиламин*, выход – 22 %. *Три-н-бутиламин*, выход – 9 %. *Дициклогексиламин*, выход – 4 %, масс-спектр (ЭУ, 70ЭВ), *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 183.0 (1) [M+2], 182.0 (11) [M+1], 180.8 (12) [M], 152.0 (6), 138.0 (100), 82.0 (4), 56.1 (27), 44.1 (3), 41.1 (6).

Н-Изобутиланилин. Аналогично предыдущему примеру, температура – 240 °С, соотношение нитрил : амин : водород = 1:2:10. Конверсия нитрила – 83 %. *Н-Изобутиланилин*, вы-

ход – 62 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150.8 (3) [M+2], 149.9 (28) [M+1], 149.0 (29) [M], 107.0 (8), 106.0 (100), 77.0 (8), 51.1 (6), 50.2 (3), 41.2 (2). Диизобутиламин, выход – 19 %. Изобутилиденизобутиламин, выход – 2 %.

N-Бензилпирролидин. Аналогично предыдущему примеру, температура – 200 °С, соотношение нитрил : амин : водород = 1:2:12. Конверсия нитрила – 100 %. N-Бензилпирролидин, выход – 38 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 162.0(11) [M+1], 160.9 (38) [M], 91.0 (100), 84.0 (47), 70.0 (48), 64.9 (28), 42.0 (26). Бензиламин, выход – 38 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 106.8 (27) [M], 105.9 (100), 91.0 (15), 78.9 (37), 50.9 (17). Дибензиламин, выход – 24 %, масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 197.9 (18) [M+1], 197.0 (8)[M], 196.0 (25), 105.9 (72), 91.0 (100), 65.0 (21).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Попов, Ю. В. Синтез симметричных и несимметричных диалкиламинов при гидрировании карбонитрилов при катализе коллоидным никелем / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (159) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 38–44.
2. Попов, Ю. В. Восстановительное аминирование карбонитрилов в присутствии никелевого катализатора, нанесенного на активированный уголь / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, А. О. Панов, П. М. Ширханян, М. Ю. Плетнева // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 44–48.
3. Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // Applied Catalysis A: General, 2005, V. 294, p. 208-214.
4. McCarty, J. G. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel / J. G. McCarty, H. Wise // J. Catal. – 1979, V. 57, p. 406-416.
5. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts / J. H. M. Kock, P. K. de Bokx, E. Boellaard, W. Klop, J. W. Geus // J. Catal. – 1985, V. 96, p.468-480.

6. Hochard, F. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Raney nickel catalysts: reactive hydrogen / F. Hochard, H. Jobic, J. Massardier, A. J. Renouprez // J. Mol. Catal. – 1995, V. 95, p. 165-172.

7. Крылов, О. В. Гетерогенный катализ: учеб. пособие для вузов / О. В. Крылов. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

8. Технология катализаторов / И. П. Мухленов, Е. И. Добкина, В. И. Дерюжкина, В. Е. Сороко; под ред. проф. И. П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л. : Химия, 1979. – 328 с., ил.

REFERENCES

1. Popov, Yu.V. Sintez simmetrichnyh i nesimmetrichnyh dialkilaminov pri gidrirovanii karbonitrirov pri katalize kolloidnym nikelom / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, K.V. Scherbakova // Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2015. – № 4 (159). – С. 38-44.
2. Popov, Yu.V. Vosstanovitel'noe aminirovanie karbonitrirov v prisutstvii nikelovogo katalizatora, naneshonnogo na aktivirovannyj ugol' / Yu.V. Popov, V.M. Mokhov, S.E. Latyshova, A.O. Panov, P.M. Shirkhanyan, M.Yu. Pletneva // Izvestija VolgGTU. Ser. Himija i tehnologija jelementoorganicheskih monomerov i polimernyh materialov. – Volgograd, 2016. – № 12 (191). – Popov, Yu.V. p. 44-48.
3. Gluhoi, A. C., Effect of supports on the activity of nickel catalysts in acetonitrile hydrogenation / A. C. Gluhoi, P. Marginean, U. Stanescu // Applied Catalysis A: General, 2005, V. 294, p. 208-214.
4. McCarty, J. G. Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel / J. G. McCarty, H. Wise // J. Catal. – 1979, V. 57, p. 406-416.
5. The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts / J. H. M. Kock, P. K. de Bokx, E. Boellaard, W. Klop, J. W. Geus // J. Catal. – 1985, V. 96, p.468-480.
6. Hochard, F. Gas phase hydrogenation of acetonitrile on Raney nickel catalysts: reactive hydrogen / F. Hochard, H. Jobic, J. Massardier, A. J. Renouprez // J. Mol. Catal. – 1995, V. 95, p. 165-172.
7. Krylov O.V. Geterogenyj kataliz: Uchebnoe posobie dlja vuzov / O.V. Krylov. – M.: IKC «Akademkniga», 2004. – 679 s.: il.
8. Tehnologija katalizatorov / Muhlenov I. P., Dobkina E. I., Derjuzhkina V. I., Soroko V. E.; Pod red. prof. I. P. Muhlenova. – Izd. 2-e, pererab. – L.: Himija, 1979. – 328 s., il.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, S. E. Latyshova, A. O. Panov, P. M. Shirkhanyan

REDUCTIVE AMINATION OF NITRILES IN THE PRESENCE OF ALUMINOSILICATE SUPPORTED NICKEL CATALYST

Volgograd State Technical University

Abstract: It has been found that the use of an aluminosilicate support enables to obtain an effective and stable catalyst for the reductive amination of nitriles, allowing to synthesize asymmetric secondary and tertiary amines with high yields.

Keywords: catalysis, nickel, nitriles, amines, reductive amination.

УДК 547.31;544.478(32)

*Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, К. В. Щербакова, А. А. Донцова***ГАЗОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ
НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НА ПОДЛОЖКЕ****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: tons@vstu.ru

Изучены процессы гидрирования ряда непредельных углеводородов в газовой фазе в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора, который представляет собой наночастицы никеля стабилизированные на поверхности носителя цеокар-2. Данный катализатор показал высокую активность и селективность в изученных процессах.

Ключевые слова: алкены, наночастицы, никель, гидрирование.

Процессы гидрирования играют значительную роль в химической промышленности для получения ряда ценных продуктов [1]. Данные процессы преимущественно осуществляют с применением гетерогенных металлических катализаторов на основе никеля, платины, палладия, родия и рутения [2].

Проведенные ранее исследования [3] показали, что в системе «газ–жидкость–твердый катализатор», наночастицы никеля, нанесенные на катионит, проявляют высокую каталитическую активность в процессах гидрирования двойных связей углерод–углерод. Однако при проведении процессов гидрирования в пленочном режиме возникает проблема равномерного распределения потоков жидкости и газа по поверхности катализатора. В связи с этим нами были изучены процессы газофазного гидрирования непредельных углеводородов в проточном реакторе непрерывного действия со стационарным слоем нанокатализатора, так как проведение процесса гидрирования в газовой фазе позволяет наиболее эффективно использовать рабочую поверхность катализатора.

Известен ряд исследований, посвященных гидрированию алкенов в газовой фазе при катализе наночастицами металлов переменной валентности. Например, для восстановления стирола и его производных на наночастицах никеля использовали температуру до 130 °С и давление порядка 30 атм [4]. В работе [5] показана возможность гидрирования на наночастицах никеля в более мягких условиях. Наночастицы железа использовались для гидрирования алкенов водородом при давлении 10–20 атм [6]. Изучен также процесс гидрирования бут-1-ена на наночастицах платины, нанесенных на углеродные нанотрубки [7]. Конверсия бут-1-ена достигала 98 %. Для гидрирования ряда алкенов успешно применяются наночастицы ро-

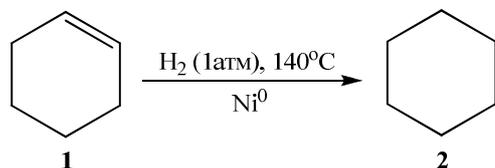
дия, нанесенные на цеолит [8]. Реакция протекает при комнатной температуре и 10 атм H_2 в течение 0,25–2 ч в автоклаве. Интересно, что использование наночастиц золота и серебра, нанесенных на носитель SBA-15, при гидрировании водородом кротонового альдегида в газовой фазе приводит к восстановлению карбонильной группы, не затрагивая непредельную связь [9]. В работе [10] проводилось исследование газофазного гидрирования алкенов в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на цеолит марки А. Несмотря на то что данный способ достаточно эффективен, его главным недостатком является быстрая дезактивация катализатора.

Нами были изучены процессы гидрирования непредельных циклических углеводородов в газовой фазе при катализе наночастицами никеля, стабилизированными на поверхности носителя – цеокара-2. Цеокар-2 – цеолитсодержащий катализатор (содержание цеолита типа Y – 10 % масс), с химическим составом: SiO_2 (86–87 %), Al_2O_3 (9,7 %), La_2O_3 (1,2–1,8 %), Na_2O , MgO (0,2–0,3 %); удельным объемом пор $0,50\text{см}^3/\text{г}$ [11].

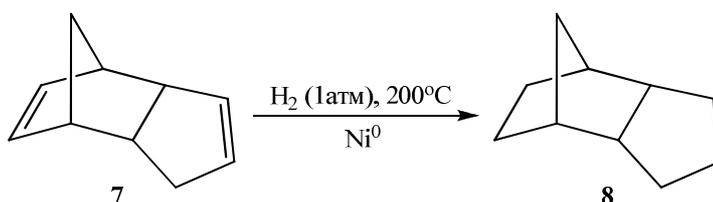
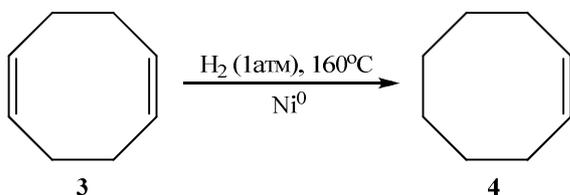
Нанесение наночастиц никеля на поверхность цеокара-2 осуществляли следующим образом: носитель пропитывали водным раствором гексагидрата хлорида никеля (II) в течение 24 ч, после чего фильтровали на воздухе и обрабатывали тетрагидроборатом натрия в воде.

В качестве исходных соединений были выбраны непредельные циклические углеводороды различного строения: циклогексен, циклооктадиен, циклодекатриен, дициклопентадиен, инден. Исследование проводили на проточной каталитической установке Рагг 5400 Tubular Reactor System при атмосферном давлении водорода. Состав катализата анализировался методом ГЖХ и хромато-масс спектрометрии.

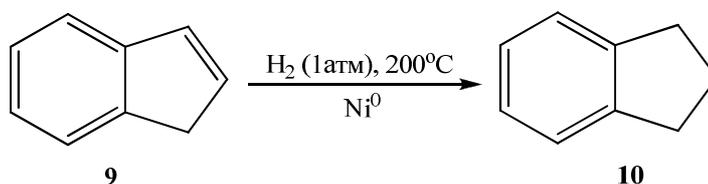
При гидрировании циклогексена (**1**) был получен циклогексан (**2**) с выходом 98 %. Процесс при 140 °С и трехкратном мольном избытке водорода.



При 160 °С и аналогичном избытке водорода 1,5-циклооктадиен (**3**) гидрируется до циклооктена (**4**) с выходом 98 % (ГЖХ). Ранее также удавалось частично гидрировать диен (**3**) с использованием в качестве катализатора наночастиц никеля нанесенных на цеолит А, но с более низким выходом (до 78 %) [10].

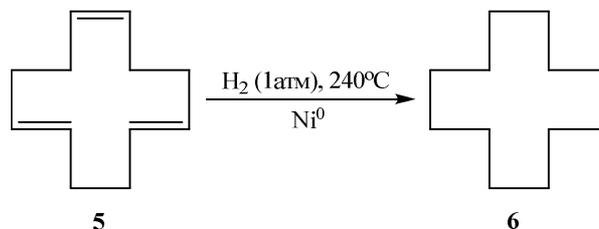


В то же время инден (**9**) успешно гидрируется уже при соотношении субстрата и водорода 1:1, температуре проведения процесса



Таким образом, применение данного катализатора в большинстве случаев позволяет проводить исчерпывающее гидрирование при небольшом избытке водорода и малом удельном времени пребывания реагентов. Проведенные исследования показали перспективность дальнейшего изучения газофазного способа гидрирования двойных углерод-углеродных связей водородом на высокоактивных наноструктурированных катализаторах.

Данный катализатор также показал высокую активность и при гидрировании *транс-транс-цис*-1,5,9-циклододекатриена (**5**). В случае циклододекатриена (**5**) уже при эквимольном соотношении исходного субстрата и водорода, при температуре 240 °С проходит исчерпывающее гидрирование до циклододекана (**6**).



С целью изучения возможности гидрирования бициклических и алкиленароматических непредельных углеводородов было проведено гидрирование дициклопентадиена (**7**) и индена (**9**). Так, при гидрировании углеводорода (**7**) был получен *эндо*-тетрагидродициклопентадиен (**8**) при четырехкратном избытке водорода и температуре 200 °С.

200 °С и 1 атм общего давления, при этом восстановления ароматического кольца не наблюдалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (ЭУ, 70 эВ). Хроматографический анализ проводился на приборе Кристаллюкс 4000М.

Катализатор получают путем пропитки цеолита-2 фракции 1–1,5 водным раствором гексагидрата хлорида никеля(II) (0,5 г NiCl₂·6H₂O в 2,5 мл воды) в течение 24 ч, фильтрования и промывки дистиллированной водой с после-

дующим восстановлением адсорбированного никеля тетрагидроборатом натрия (0,1 г) в воде при 20–25 °С в течение 20–30 мин.

Катализатор загружают в реактор во влажном виде, осушают от воды в токе водорода при 100–120 °С непосредственно перед реакцией. Для проведения каталитического гидрирования использовали лабораторную установку Parag 5400 Tubular Reactor System (объем реактора – 20 см³, длина трубки 0,5 м, масса катализатора – 7 г). Реактор представлял собой стальную трубку внутренним диаметром 7 мм и высотой зоны нагрева 300 мм, помещенную в электрическую печь. В средней части реактора размещали слой катализатора, до и после которого находится инертный наполнитель (кварцевая насадка). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа.

Методика проведения процесса гидрирования

В стальной реактор загружали 7 г влажного катализатора, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 100 мм, после чего пропускали ток водорода в течение 0,5–1 ч при постепенном повышении температуры до температуры реакции. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали жидкий алкен и требуемое количество водорода. Испарение субстрата происходит в зоне инертной насадки. Водород подавали в реактор одновременно с алкеном.

Гидрирование циклогексена (1). Мольное соотношение водород : алкен = 3:1, удельное время пребывания реагентов – 0,0023 ч·кг(kt) / моль при 140 °С. Выход циклогексана (2) 98,89 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 84.8(27), 83.8 (49.1) [M]⁺.

Гидрирование 1,5-циклооктадиена (3). Мольное соотношение водород : алкен = 3:1, удельное время пребывания реагентов – 0,0024 ч·кг(kt)/моль при 160 °С. Выход циклооктана (4) 98,22 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 109.6 (7.6) [M]⁺, 95.0 (15.7), 81.8 (25.1), 67.9 (10.7), 53.9 (13.0).

Гидрирование транс-транс-цис-1,5,9-циклододекатриена (5). Мольное соотношение водород : алкен = 3:1, удельное время пребывания реагентов 0,0045 ч·кг(kt)/моль при 240 °С. Выход циклододекана (6) 88 % Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 165.7 (4.6) [M]⁺, 134 (17 %) , 93 (5.9), 81 (85.1), 67 (99.9), 53.9 (10.3), 41 (26.2 %).

Гидрирование дициклопентадиена (7). Мольное соотношение водород : алкен = 4:1, удельное время пребывания реагентов 0,0018

ч·кг(kt)/моль при 200 °С. Выход эндо-тетрагидродоциклопентадиена (8) 91 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %) 136.9 (3.4)[M]⁺, 136 (30.9), 120.9 (45.9), 95.0 (66.6), 67.0 (99.9).

Гидрирование индена (9). Мольное соотношение водород : алкен = 1:1, удельное время пребывания реагентов – 0,0057 ч·кг(kt)/моль при 200 °С. Выход индана (10) 71,83 %. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 118 (48.4) [M]⁺, 117 (99.9), 91 (9.0), 63 (5.6).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Smith, G. V.* Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry / G.V. Smith, F. Notheisz. - New York : Academic Press, 1999.
2. *Augustine, R. L.* Catalytic Hydrogenation / R.L. Augustine. - New York: Marcel Dekker, 1965. - Chart. 4.
3. *Понов, Ю. В.* Гидрирование алкенов в системе «газ–жидкость–твердый катализатор» в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на катионит / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, А. А. Донцова // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 41–44.
4. Nanosized Bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr Catalysts Prepared by SOMC/M route. Characterization and Catalytic Properties in Styrene Selective Hydrogenation / Deghedri L., Basset J.M., Candy J.P., Dalmon J.A., Dubreuil A.C., Fischer L. // Chem. Eng. Trans., 2009, V. 17, P. 31-36.
5. Formation, Nature of Activity, and Hydrogenation Catalysis by Nickel Bis(Acetylacetonate)–Lithium Tetrahydroaluminate Systems / L. B. Belykh, Yu. Yu. Titova, A. V. Rokhin, F. K. Shmidt // Russ. J. Appl. Chem., 2010, V. 83, № 11, P. 1911-1918.
6. At the frontier between heterogeneous and homogeneous catalysis: hydrogenation of olefins and alkynes with soluble iron nanoparticles / Rangheard C., de Julian Fernandez C., Pim-Huat Phua, Hoom J., Lefort L., de Vries J.G. // Dalton Trans., 2010, V. 39. P. 8464-8471.
7. Synthesis and 1-butene hydrogenation activity of platinum decorated bamboo-shaped multiwall carbon nanotubes / Vanyorek L., Kristaly F., Mihalko A., Banhidi O., Kukovecz A., Konya Z., Lakatos J. // React. Kinet. Mech. Cat., 2015, V. 116, P. 371- 383.
8. Hydrogenation of arenes, nitroarenes, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on natural nanozeolite clinoptilolite / Baghbanian S.M., Farhang M., Vahdat S.M., Tajbakhsh M. // J. Mol. Catal. (A), 2015, V. 407, P. 128-136.
9. Improved chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic AuAg/SBA-15 catalyst / Lin H., Zheng J., Zheng X., Gu Zh., Yuan Y., Yang Y. // J. Catal., 2015, V. 330, P. 135 -144.
10. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XV. Gas-Phase Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Supported Nickel Nanoparticles / Popov, Y.V. [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. - 2016. - Vol. 86, No. 12. – С. 2589-2593.
11. *Мухленов, И. П.* Технология катализаторов / И. П. Мухленов [и др.] ; под ред. И. П. Мухленова. – 3-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1989. – 272 с.

REFERENCES

1. *Smith, G. V.* Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry / G.V. Smith, F. Notheisz. - New York : Academic Press, 1999.
2. *Augustine, R.L.* Catalytic Hydrogenation / R.L. Augustine. - New York : Marcel Dekker, 1965. - Chart. 4.
3. Gidrirovanie alkenov v sisteme «gaz-zhidkost'-tvyordyj katalizator» v prisutstvii nanochastits nikelya, nanesyonykh na kationit / YU.V. Popov, V.M. Mokhov, D.N. Nebykov, A.A. Dontsova // Izvestiya VolgGTU. Ser. KHimiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomero-rov i polimernykh materialov. - Volgograd, 2016. - № 12 (191). - S. 41-44.
4. Nanosized Bimetallic Ni-Sn and Ni-Zr Catalysts Prepared by SOMC/M route. Characterization and Catalytic Properties in Styrene Selective Hydrogenation / Deghedri L., Basset J.M., Candy J.P., Dalmon J.A., Dubreuil A.C., Fischer L. // Chem. Eng. Trans., 2009, V. 17, P. 31-36.
5. Formation, Nature of Activity, and Hydrogenation Catalysis by Nickel Bis(Acetylacetonate)-Lithium Tetrahydroaluminate Systems / L. B. Belykh, Yu. Yu. Titova, A. V. Rokhin, F. K. Schmidt // Russ. J. Appl. Chem., 2010, V. 83, № 11, P. 1911-1918.
6. At the frontier between heterogeneous and homogeneous catalysis: hydrogenation of olefins and alkynes with soluble iron nanoparticles / Rangheard C., de Julian Fernandez C., Pim-Huat Phua, Hoorn J., Lefort L., de Vries J.G. // Dalton Trans., 2010, V. 39. P. 8464-8471.
7. Synthesis and 1-butene hydrogenation activity of platinum decorated bamboo-shaped multiwall carbon nanotubes / Vanyorek L., Kristaly F., Mihalko A., Banhidi O., Kukovec A., Konya Z., Lakatos J. // React. Kinet. Mech. Cat., 2015, V. 116, P. 371- 383.
8. Hydrogenation of arenes, nitroarenes, and alkenes catalyzed by rhodium nanoparticles supported on natural nanozeolite clinoptilolite / Baghbanian S.M., Farhang M., Vahdat S.M., Tajbakhsh M. // J. Mol. Catal. (A), 2015, V. 407, P. 128-136.
9. Improved chemoselective hydrogenation of crotonaldehyde over bimetallic AuAg/SBA-15 catalyst / Lin H., Zheng J., Zheng X., Gu Zh., Yuan Y., Yang Y. // J. Catal., 2015, V. 330, P. 135 -144.
10. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XV. Gas-Phase Hydrogenation of Alkenes Catalyzed by Supported Nickel Nanoparticles / Popov, Y.V. [et al.] // Russian Journal of General Chemistry. - 2016. - Vol. 86, № 12. - P. 2589-2593.
11. Tehnologija katalizatorov / I.P. Muhlenov [i dr.]; pod red. I.P. Muhlenova. 3-e izd., pererab. - L.: Himija, 1989. - 272 s.

Yu. V. Popov, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov, K. V. Shcherbakova, A. A. Dontsova

GAS-PHASE HYDROGENATION OF ALKENS IN THE PRESENCE OF NICKEL NANOPARTICLES STABILIZED ON SUPPORT

Volgograd State Technical University

Abstract: The processes of hydrogenation of a number of unsaturated hydrocarbons in the gas phase in fixed-bed reactor that is nickel nanoparticles stabilized on the surface of a carrier of zeocar-2 have been studied. This catalyst showed high activity and selectivity in the studied processes.

Keywords: alkenes, nanoparticles, nickel, hydrogenation.

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.64

*О. А. Кротикова¹, А. С. Озерин², Ф. С. Радченко¹, О. В. Колотова¹***КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ
ИОДИДА СЕРЕБРА С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ***¹ Волгоградский государственный технический университет² Южный научный центр Российской академии наук

E-mail: radchenko@vstu.ru

Оценено антимикробное действие на микроорганизмы различных типов двух наноконструкций полиэтиленimina (ПЭИ) с частицами AgI, полученных с использованием комплекса ПЭИ – ион серебра и в случае, когда комплекс не образовывался, то есть при равномерном распределении ионов серебра в водном растворе ПЭИ. Выявлено, что композит ПЭИ-AgI, полученный с использованием комплекса ПЭИ–ион серебра, обладает умеренно выраженной бактерицидной активностью в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также фунгицидной активностью в отношении дрожжеподобных грибов рода *Candida*. Проведено сравнение антибактериальной активности композита ПЭИ-AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ – ион серебра, с широко известным фармацевтическим антибактериальным препаратом «Сиалор», представляющим собой протеинат серебра, стабилизированный поливинил-N-пирролидоном.

Ключевые слова: полиэтиленимин, поликомплекс, йодид серебра, антимикробные свойства.

Введение

Препараты, содержащие серебро в различной форме, находят применение в медицине как агенты с выраженными бактерицидными свойствами. Чаще всего в медицине применяются протеинаты серебра или стабилизированное различными поверхностно-активными веществами серебро Ag⁰, так называемое коллоидное серебро [1, 2]. Однако малорастворимые соли серебра, стабилизированные различными поверхностно-активными веществами или полимерами, также привлекают все больше внимание [3, 4]. Это связано с тем, что малорастворимые соли серебра имеют ряд существенных преимуществ как перед водорастворимыми солями серебра, так и перед металлическим серебром, так как не вызывают аргирию (отложение в организме серебра, его соединений или серебряной пыли), меньше подвержены восстановлению при нормальных условиях [5].

Можно предположить, что эффективность антибактериальных препаратов на основе нерастворимых солей серебра стабилизированных макромолекулами полимеров будет зависеть от величины удельной поверхности твердой фазы.

В работе [6] было показано, что использование комплекса ПЭИ–ион серебра в условиях псевдоматричного синтеза частиц AgI в разбавленных растворах ПЭИ в качестве прекурсора позволяет получать частицы AgI с меньшими размерами и более узким распределением по размерам, чем в случае, когда ионы серебра равномерно распределены в растворе ПЭИ.

Таким образом, использование комплекса ПЭИ–ион серебра в качестве прекурсора в процессе синтеза частиц йодида серебра приводит к образованию твердой фазы с большей удельной поверхностью, чем в случае синтеза частиц AgI без использования такого комплекса. Можно сделать предположение, что наноконструктив ПЭИ с частицами йодида серебра, об-

© Кротикова О. А., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Колотова О. В., 2017

* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Южного научного центра Российской академии наук (Гос. задание N 007-01114-16 ПР 0256-2014-0009) и Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части госзадания Минобрнауки РФ № 4.3230.2017/ПЧ".

ладающими узким распределением по размерам, будет проявлять большую антибактериальную эффективность, чем композит, полученный без использования прекурсора.

Целью данного исследования является сравнение антибактериальной эффективности нанокompозита ПЭИ с частицами AgI, полученного с использованием комплекса ПЭИ-Ag⁺ с аналогичным нанокompозитом, полученным без предварительного комплексообразования, а также с широко известным фармацевтическим антибактериальным препаратом «Сиалор», представляющим собой протеинат серебра, стабилизированный поливинил-N-пирролидоном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление растворов нанокompозитов ПЭИ с частицами AgI для проведения микробиологических испытаний

Нанокompозит ПЭИ с частицами AgI (образец 1) получали по следующей методике. Предварительно готовили водный раствор смеси ПЭИ с Ag(NO₃)₃. Концентрация ПЭИ в растворе смеси составляла 0,039 осново-моль/л, а концентрацию AgNO₃ брали такой, чтобы мольное соотношение [Ag⁺]/[звено ПЭ] в растворе было равным 0,36. Затем при помощи 1н NaOH доводили pH водного раствора смеси до 9. Как было показано в работе [6], при данном pH среды ПЭИ образует комплекс и ионами Ag⁺ и максимальное мольное отношение [Ag⁺]/[звено ПЭ] в комплексе равно 0,36. Таким образом, ионы Ag⁺ оказываются преимущественно связаны в комплекс с макромолекулами ПЭИ и доля несвязанных ионов Ag⁺ ничтожно мала. Затем к полученной смеси при интенсивном перемешивании добавляли водный раствор KI в количестве, необходимом для достижения соотношения [I⁻]/[Ag⁺]=0,6. При данном соотношении заряд поверхности частиц близок к нейтральному.

Нанокompозит ПЭИ с частицами AgI (образец 2) получали по методике, аналогичной для образца 1. Отличие заключалось в том, что pH водного раствора смеси ПЭИ с AgNO₃ доводили до значения 6,51н раствором HNO₃. Как было показано в работе [6], при данном значении pH комплекс ПЭИ с ионами Ag⁺ не образуется, и ионы серебра равномерно распределены во всем объеме раствора.

В качестве растворителя при приготовлении образцов использовали стерильную воду для

инъекций. Вся лабораторная посуда, используемая для проведения микробиологических исследований, стерилизовалась сухим жаром при температуре 160 °С в течение 150 мин. При приготовлении использовали ПЭИ (Mw = 25000, Aldrich), AgNO₃ (Alfa Aesar, 99.9995 %), KI (Alfa Aesar, 99.998 %).

Концентрации всех растворов, содержащих Ag, были подобраны таким образом, чтобы массовая концентрация Ag в них была равна 1,5106 г/л или 0,014 моль/л, что соответствует концентрации Ag в фармацевтическом препарате «Сиалор».

Определение антимикробной активности

Определение антимикробной активности раствора AgNO₃, ПЭИ и композитов ПЭИ-AgI основано на их способности угнетать рост микроорганизмов. Исследование проводили методом диффузии в агар согласно государственному стандарту ОФС.1.2.4.0010.15 «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар» [7]. Антимикробную активность растворов оценивали путем сравнения диаметров зон угнетения роста тест-микроорганизмов, образующихся при воздействии растворов определенных концентраций стандартного образца фармакопейного качества и испытуемых препаратов. В качестве стандартного образца использовали коммерческий препарат «Сиалор» (Протаргол), представляющий собой 2 %-ную суспензию протеината серебра в водном растворе поли-N-винилпирролидона, концентрация Ag⁺ в готовом препарате около 0,014 моль/л.

В качестве тест-микроорганизмов использовали чистые культуры *Escherichia coli* ATCC 25922 (кишечная палочка), *Staphylococcus aureus* Cowan (золотистый стафилококк), диплоидный грибок *Candida albicans* 624, выделенные с помощью стандартных методик. Для исследования культуры подращивали на питательном агаре в течение 20–24 ч, затем готовили суспензию в 0,9 % раствором хлорида натрия по стандарту мутности на 10 ед. (1·10⁹ КОЕ/мл).

В чашки Петри разливали фиксированное количество питательной среды (25 мл), после чего чашки охлаждали и подсушивали в термостате в течение 40–60 мин. Затем на поверхность питательной среды высевали микроорганизмы путем распределения суспензии бактериальных клеток по поверхности («сплошным газом»). Чашки Петри вторично подсушива-

ли, после чего в агаре с помощью сверла вырезали лунки диаметром 5 мм. Дно лунок заливали небольшим количеством растопленного агара для предотвращения протекания растворов препаратов. В лунки помещали исследуемые растворы из расчета 85 мкл на лунку, после чего чашки Петри выдерживали в термостате при температуре 37 °С в течение 24 ч. По истечении указанного времени измеряли диаметры зон задержки роста тест-культуры вокруг лунок с растворами.

Определение минимальной подавляющей концентрации композита

Для определения минимальной подавляющей концентрации композита использовали метод разведения, который основан на использовании двойных последовательных разведений концентраций композита от максимальной к минимальной. Композит ПЭИ-AgI, приготовленный согласно методике, описанной ранее, с концентрациями ПЭИ 0,005; 0,0025; 0,00125; 0,000625 моль/л (215; 107,5; 53,75; 26,875 мг/л) вносили в лунки в питательном агаре, засеянном тест-культурой сплошным газоном. Наличие роста микроорганизмов на поверхности агара свидетельствует о том, что данная концентрация композита недостаточна для подавления их жизнедеятельности. По мере увеличения концентрации композита рост микроорганизмов замедляется. Первую наименьшую концентрацию композита в мг/л (из серии последовательных разведений), где визуально не определяется бактериальный рост, принято считать минимальной подавляющей концентрацией (МПК).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Бактерицидную активность композитов ПЭИ-AgI (образцы 1 и 2), водной дисперсии AgI, а также раствора ПЭИ оценивали по величине диаметров зон угнетения роста бактерий данными реагентами в результате трех параллельных экспериментов (табл. 1).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что раствор ПЭИ не обладает бактерицидной активностью в отношении бактерий кишечной палочки.

Наибольшей бактерицидной активностью обладает композит ПЭИ-AgI (образец 1), в сравнении с композитом ПЭИ-AgI (образец 2) и водной дисперсией AgI. Вероятно, это связано с тем, что при одинаковом количестве твердой фазы частицы AgI, входящие в состав компози-

та ПЭИ-AgI (образец 1) – характеризуются наименьшими размерами и наиболее узким распределением частиц по размерам и, следовательно, большей удельной поверхностью дисперсной фазы.

Таблица 1

Диаметры зон угнетения роста бактерий E.coli раствором ПЭИ, дисперсией AgI, композитами ПЭИ-AgI, полученными в случае равномерного распределения ионов серебра в растворе и в случае использования комплекса ПЭИ-Ag⁺ в качестве прекурсора, при анализе методом диффузии в агар

| № пробы | Диаметры зон задержки роста, мм | | | |
|------------------|---------------------------------|-----|---------------------|---------------------|
| | AgI | ПЭИ | ПЭИ-AgI (образец 1) | ПЭИ-AgI (образец 2) |
| 1 | 13,0 | 0 | 22,7 | 12,3 |
| 2 | 10,4 | 0 | 13,6 | 17 |
| 3 | 12,2 | 0 | 12,6 | 15 |
| Среднее значение | 11,87 | 0 | 16,3 | 14,7 |

Для оценки перспективности применения композита ПЭИ-AgI (образец 1) в качестве антибактериального препарата было проведено сравнение его бактерицидных свойств с широко известным фармацевтическим препаратом «Сиалор». Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Диаметры зон угнетения роста бактерий E.coli композитом ПЭИ-AgI, полученным с использованием комплекса ПЭИ-Ag⁺ в качестве прекурсора, и препаратом «Сиалор» при анализе методом диффузии в агар

| № пробы | Диаметры зон задержки роста, мм | |
|------------------|---------------------------------|----------|
| | ПЭИ-AgI (образец 1) | «Сиалор» |
| 1 | 22,7 | 14,6 |
| 2 | 13,6 | 15,0 |
| 3 | 12,6 | 11,0 |
| Среднее значение | 16,3 | 13,5 |

Сравнительный анализ бактерицидного действия исследуемого композита (образец 1) и фармацевтического препарата «Сиалор» методом диффузии в агар показал, что активность композита ПЭИ-AgI (образец 1) приблизительно на 20 % выше, чем фармацевтического препарата «Сиалор».

Чтобы наиболее точно охарактеризовать чувствительность микроорганизмов E. coli к композиту ПЭИ-AgI (образец 1), методом последовательных разведений была определена мини-

мальная концентрация, угнетающая рост данной культуры (МПК), которая составила по Ag^+ 0,00045 моль/л или 49 мг/л.

Следует отметить, что для препарата «Сиалор» в зависимости от типа микроорганизмов значения МПК лежат в пределах от 300 до 20000 мг/л по Ag^+ [8].

Совместно с ФКУЗ «Волгоградский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора» были проведены испытания бактерицидной активности препарата ПЭИ-AgI (образец 1) методом последовательных разведений в 2, 4, 8, 16 раз в отношении как грамотрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922 (кишечная палочка), так и грамположительных бактерий *Staphylococcus aureus* Cowan

(золотистый стафилококк), а также фунгицидная активность на дрожжеподобном грибке *Candida albicans* 624. Исходная концентрация препарата соответствовала концентрации Ag^+ 0014 моль/л (1510,6 мг/л). Наблюдение результатов эксперимента во времени показало устойчивое бактерицидное действие препарата. Кроме того, наблюдалось даже некоторое увеличение зон лизиса во всех чашках Петри через три дня, по сравнению с результатом, полученным через 24 часа. Это, по-видимому, связано с медленной диффузией крупных макромолекул комплекса ПЭИ-AgI в порах агарозного геля. Результаты измерения диаметров зон угнетения роста бактерий препаратом ПЭИ-AgI (образец 1) через три дня после посева представлены в табл. 3.

Таблица 3

Диаметры зон угнетения роста микроорганизмов композитом ПЭИ-AgI (образец 1)

| Разведение исходного препарата | Диаметры зон задержки роста, мм ПЭИ-AgI (с прекурсором) | | |
|---|---|-------------------|-------------------------|
| | <i>E.coli</i> | <i>St. aureus</i> | <i>Candida albicans</i> |
| Исходная концентрация (Ag^+)=0,014 моль/л | 14,67 | 15,33 | 20,67 |
| 1:2 | 13,67 | 15 | 15,33 |
| 1:4 | 12,67 | 7,33 | 10,67 |
| 1:8 | 12,33 | 9,3 | 10,33 |
| 1:16 | 11 | 7 | 6,67 |

Так как в результате проведенных экспериментов не удалось установить МПК препарата ПЭИ-AgI (образец 1) в отношении микроорганизмов трех видов, были проведены дополнительные испытания бактерицидной и фунгицидной активности диско-диффузионным методом. Для этого на поверхность агара в чашке Петри нанесли «сплошным газоном» суспензии бактерий *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* или грибка *Candida albicans* и затем поместили диски из фильтровальной бумаги диаметром 0,5 см, смоченные раствором препарата в разведениях от 1 (концентрация 0,014 моль/л по Ag^+) до 1/32. Чашки выдерживали в термостате при 37 °С в течение трех суток, затем измеряли зоны задержки роста вокруг дисков. Результаты исследований показали, что препарат ПЭИ-AgI (образец 1) проявляет меньшую бактерицидную активность в отношении грамположительных бактерий *St. aureus*, его МПК в отношении этих бактерий составила 0,00175 моль/л (188 мг/л) по Ag^+ . В отношении грамотрицательных бактерий *E.coli* и грибов *Candida albicans* МПК

препарата ПЭИ-AgI (образец 1) составляет 0,0004374 моль/л (47 мг/л).

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы.

Компонентом, обеспечивающим бактерицидную активность композита ПЭИ-AgI, являются частицы AgI.

Композит ПЭИ-AgI, полученный с использованием комплекса ПЭИ- Ag^+ , показал самую высокую бактерицидную активность, что, по-видимому, связано с тем, что частицы AgI в этом нанокompозите характеризуются наибольшей удельной поверхностью.

Композит ПЭИ-AgI стабильно обладает умеренно выраженной бактерицидной активностью как в отношении грамположительных, так и в отношении грамотрицательных бактерий, а также фунгицидной активностью в отношении дрожжеподобных грибов *Candida albicans*.

Сравнение способности угнетать рост бактерий кишечной палочки композита ПЭИ-AgI с малым размером частиц и узким распределением частиц по размерам и фармацевтического

препарата «Сиалор» показало незначительное превосходство композита над фармацевтическим препаратом. Однако значения МПК для композита ПЭИ-AgI значительно меньше, чем значения МПК для препарата «Сиалор».

Авторы выражают благодарность заведующей экспериментально-производственным отделом ФКУЗ «Волгоградский научно-исследовательский противочумный институт Роспотребнадзора» канд. мед. наук доценту И. В. Новицкой за помощь в проведении микробиологических исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature / B. S. Atiyeh [et al.] // *Burns*. – 2007. – Vol. 33, № 2. – P. 139–148.
2. Иванов, В. Н. Некоторые экспериментальные и клинические результаты применения катионов серебра в борьбе с лекарственно-устойчивыми микроорганизмами / В. Н. Иванов [и др.] // Препринт № 4 «Серебро в медицине и технике». – Новосибирск: Издательство СО РАН. – 1995. – С. 53–62.
3. Lansdown, A.B. Silver. I: Its antibacterial properties and mechanism of action. // *J Wound Care*. – 2002. – Vol. 11(4). – P. 125–130.
4. Fabrication of antimicrobial bacterial cellulose–Ag/AgCl nanocomposite using bacteria as versatile biofactory / Chuang Liu [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – Vol. 14, Is. 8. – P. 1084.
5. Щербаков, А. Б. Препараты серебра: вчера, сегодня, завтра / А. Б. Щербаков [и др.] // *Фармацевтический журнал*. – 2006. – № 5. – С. 45–57.
6. Комплексы полиэтиленimina с ионами серебра в водных растворах как прекурсоры для синтеза монодисперсных частиц йодида серебра / О. А. Кротикова, А. С. Озерин, Ф. С. Радченко, И. А. Новаков // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2017. – № 3. – С. 1–7.
7. Общая фармакопейная статья «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар. ОФС.1.2.4.0010.15» («Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Том I» из информационного банка «Медицина и фармацевтика» Консультант-плюс. Код доступа: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc; base=MED;n=66801#0>).

8. Патент РФ 2563238 С1. Антибактериальная система для подавления роста патогенной микрофлоры, композиция на ее основе, способ организации композиции на основе антибактериальной системы для подавления роста патогенной микрофлоры / Калустов В. Б., Стахов С. О., Бирюкова Е. А., Амшаникова В. И.; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Производственная фармацевтическая компания Обновление» – 2014111682/15; заявл. 26.03.2014, опубл. 20.09.2015.

REFERENCES

1. Effect of silver on burn wound infection control and healing: review of the literature / B. S. Atiyeh [et al.] // *Burns*. – 2007. – Vol. 33, № 2. – P. 139–148.
2. Nekotorye jeksperimental'nye i klinicheskie rezul'taty primeneniya kationov serebra v bor'be s lekarstvenno-ustojchivymi mikroorganizmami / Ivanov V.N. [i dr.] // Preprint №4 «Serebro v medicine i tehnike». - Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAMN. – 1995. – С. 53–62.
3. Lansdown, A.B. Silver. I: Its antibacterial properties and mechanism of action. // *J Wound Care*. – 2002. – Vol. 11(4). – P. 125–130.
4. Fabrication of antimicrobial bacterial cellulose–Ag/AgCl nanocomposite using bacteria as versatile biofactory / Chuang Liu [et al.] // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2012. – Vol. 14, Is. 8. – P. 1084.
5. Preparaty serebra: vchera, segodnja, zavtra / Shherbakov A.B. [i dr.] // *Farmaceutichnij zhurnal*. – 2006. – № 5. – S.45–57.
6. Kompleksy polijetilenimina s ionami serebra v vodnyh rastvorah kak prekursory dlja sinteza monodispersnyh chastic jodida serebra / O.A. Krotikova, A.S. Ozerin, F.S. Radchenko, I.A. Novakov // *Vysokomolekuljarnye soedinenija. Serija A*. – 2017. – T., № 3. – S.1–7.
7. Obshhaja farmakopejnaja stat'ja «Opredelenie antimikrobnogo aktivnosti antibiotikov metodom diffuzii v agar. OFS.1.2.4.0010.15» ("Gosudarstvennaja farmakopeja Rossijskoj Federacii. XIII izdanie. Tom I» iz informacionnogo banka «Medicina i farmaceutika» Konsul'tant-pljus. Kod dostupa: <http://www.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc; base=MED; n=66801#0>).
8. Patent RF 2563238 S1. Antibakterial'naja sistema dlja podavlenija rosta patogennoj mikroflory, kompozicija na ee osnove, sposob organizacii kompozicii na osnove antibakterial'noj sistemy dlja podavlenija rosta patogennoj mikroflory / Kalustov V. B., Stahov S. O., Birjukova E. A., Amshannikova V. I.; zajavitel' i patentoobladatel' Zakrytoe akcionerное obshhestvo "Proizvodstvennaja farmaceuticheskaja kompanija Obnovlenie" - 2014111682/15; zajavl. 26.03.2014, opubl. 20.09.2015.

O. A. Krotikova¹, A. S. Ozerin², Ph. S. Radchenko¹, O. V. Kolotova¹

THE COMPOSITES BASED ON POLYETHYLENIMINE AND SILVER IODIDE NANOPARTICLES WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

¹ Volgograd State Technical University

² Southern Scientific Center of Russian Academy of Sciences

Abstract. The antimicrobial activity against different types of microorganisms of two nanocomposites of polyethyleneimine and AgI nanoparticles, obtained with the usage polyethyleneimine -Ag⁺ complex as a precursor and when the complex does not form and silver ions are well-distributed in the aqueous solution of polyethyleneimine, is evaluated. It was found that the composite polyethyleneimine-AgI, obtained with the usage of polyelectrolyte-silver ion complex as a precursor has stable bactericidal activity against gram-positive and gram-negative bacteria and antifungal activity against Candida yeast-like fungi. The antimicrobial action of the composite of polyethyleneimine with silver iodide, obtained with the usage polyethyleneimine -Ag⁺ complex as a precursor, was compared to the action of well-known pharmaceutical product «Sialor» that consist of silver proteinate stabilized with poly-N-vinylpyrrolidone.

Keywords: polyethyleneimine, polycomplex, silver iodide, antimicrobial properties.

УДК 637.11

*М. А. Ваниев¹, Т. Н. Евдошенко¹, Н. В. Сычёв¹,
Н. В. Харьбин², А. Б. Колесниченко², И. А. Новаков¹*

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИЛИКОНОВЫХ РЕЗИН ПЕРОКСИДНОЙ И АДДИТИВНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ*

¹ Волгоградский государственный технический университет
² ООО «СП Донское»

E-mail: tatyanaevdoshenko@gmail.com

Проведена сравнительная оценка свойств силиконовых резин, полученных аддитивной и пероксидной вулканизацией. На основании данных об изменении массы образцов и их физико-механических показателей, обусловленных длительным воздействием моюще-дезинфицирующих средств кислотного и щелочного типов, установлено, что силиконовые эластомеры, полученные аддитивной вулканизацией, более стабильны в исследованных условиях и могут быть использованы для изготовления сосковой резины вакуумных доильных аппаратов.

Ключевые слова: силиконовый каучук, аддитивная и пероксидная вулканизация, сосковая доильная резина, моюще-дезинфицирующие средства, изменение свойств резины.

Эффективность машинного доения и санитарно-гигиеническое качество молока во многом зависят от параметров и состояния сосковой доильной резины (СДР), которая является важнейшим исполнительным элементом доильной установки [1–4]. Сосковая резина эксплуатируется в условиях вакуумно-частотной пульсации и проходит ежедневную процедуру очистки от молочного жира путем воздействия щелочного и кислотного растворов, а затем и воды, в общей сложности около 4 часов в сутки [5]. Совокупное воздействие этих факторов с течением времени может приводить к старению резины и образованию на ее внутренней поверхности микротрещин, в которых впоследствии накапливаются кристаллики так называемого «молочного камня».

Анализ патентных [6, 7] и литературных источников [8–10] показывает, что для изготовления СДР ведущие мировые производители (компании «DeLaval», «GEA Farm Technologies», «Milk-Rite», «БелСиликонФарм», «Spaggiari» и некоторые другие) преимущественно применяют резины на основе силиконового каучука. Одновременно имеет место ограниченность выбора аналогичной отечественной продукции, что предопределяет актуальность создания эффективной сосковой доильной резины российского производства. Кроме того, в литературе отсутствуют сведения, которые демонстрировали бы сравнение различных силиконовых резин с позиции предпочтительности использования тех или иных из них для изготовления СДР с учетом специфики воздействия

моюще-дезинфицирующих химических сред, применяемых при машинном доении [11, 12].

Цель данной работы заключалась в исследовании свойств силиконовых резин, полученных аддитивной и пероксидной вулканизацией, а также в изучении стабильности их физико-механических показателей в результате воздействия моюще-дезинфицирующих средств (МДС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с поставленной целью в качестве объектов исследований применяли силиконовые резины аддитивной (ТУ 2512-002-15146583-2014) и пероксидной (ТУ 38.0051166-15) вулканизации. Соотношение компонентов, режимы смешения, вулканизации и термостатирования соответствовали рекомендациям производителя резин. Объектом сравнения выступали образцы материала из сосковой резины WestfaliaSurge производства «GEA Farm Technologies», представленные ООО «СП Донское».

Испытания на стойкость образцов в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред проводили в соответствии с ГОСТ 9.030-74 (метод А). В качестве МДС использовали жидкости марок Сип Блю 5 (щелочное беспенное моющее средство, включающее натриевую щелочь, гипохлорид натрия, комплексообразователи, неионогенные ПАВ и ингибиторы коррозии), а также Сип Ред 4 (кислотное беспенное моющее средство на основе азотной кислоты с добавлением неионогенного ПАВ), которые широко применяются для мытья и дезинфекции сосковой резины [13].

Концентрация использованных МДС соответствовала рекомендованному и составляла 0,9–1,0 %. Температурные условия экспозиции образцов также отвечали температурным режимам, применяемым на практике при обработке сосковой доильной резины: в щелочном средстве Сип Блю 5 – при температуре 60 °С; в средстве кислотного типа Сип Ред 4 – при комнатной температуре.

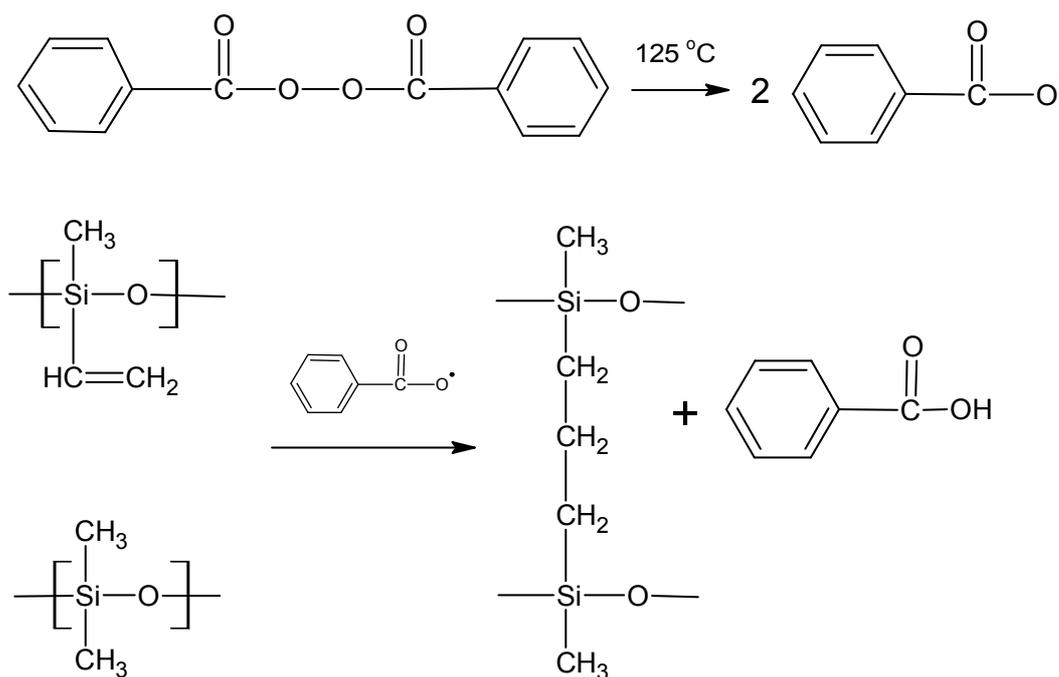
Физико-механические свойства резин определялись на разрывной машине ZwickRoell 5,0 kN в соответствии с ГОСТ 270-75. Измерение твердости проводилось согласно ГОСТ 263-75.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно [14], существуют силиконовые резины, полученные пероксидной и аддитивной (каталитической) вулканизацией. Аддитивная базируется на применении метилгидросилоксанов в сочетании с катализатором – комплексным соединением хлорплатиновой кислоты $H_2 [PtCl_6]$. В этой связи при постановке за-

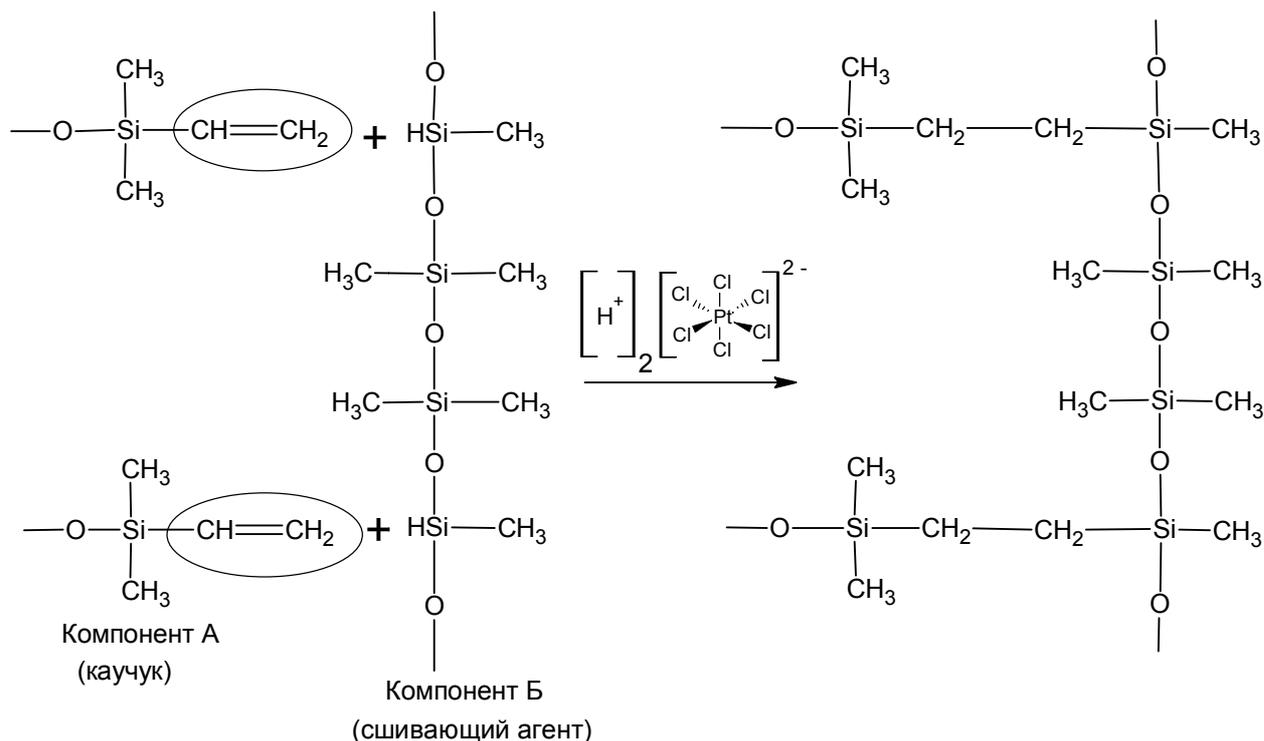
дачи учитывались преимущества аддитивной вулканизации, заключающиеся в отсутствии при вулканизации побочных реакций и вредных продуктов распада пероксида. Катализируемый платиной процесс сшивания протекает без выделения запаха. В целом, с точки зрения санитарно-гигиенических и токсикологических требований к СДР, это является определяющим фактором. Кроме этого, смеси лучше формуруются, а сравнительно низкая температура вулканизации не вызывает высокой усадки. Вулканизаты обладают повышенной гидрофобностью и имеют низкую остаточную деформацию при сжатии менее 4 %. Общеизвестными преимуществами каталитических силиконовых резин также являются более высокие значения физико-механических показателей [15].

Пероксидная вулканизация силиконового каучука протекает по радикальному механизму под действием свободных радикалов по известной схеме [14]:



Отличие вулканизации силиконового каучука по аддитивному механизму состоит в том, что сшивка происходит за счет взаимодействия винильных групп каучука (компонент А) с Si-H группами сшивающего агента (компонент Б) в

присутствии платинового катализатора [16], как правило, при температуре 100–120 °С с образованием поперечных связей, тип которых соответствует типу связей основной цепи, то есть Si-O по схеме:



Поскольку для удаления с поверхности СДР «молочного камня» используют водный раствор азотной кислоты (средство Сип Ред 4), который в химическом отношении очень активен, а также раствор щелочи как дезинфицирующее средство (Сип Блю 5), то в замкнутых системах доильно-молочного оборудования эти среды негативно воздействуют на эластомерный материал. В свою очередь, указанное воздействие

может быть различным в зависимости от типа силиконовой резины и способа ее вулканизации. Это различие на образцах с близкой степенью сшивания, что подтверждается одинаковыми значениями твердости ед. Шор А (см. данные таблицы), демонстрируют полученные нами результаты исследований, представленные на рис. 1 и 2.

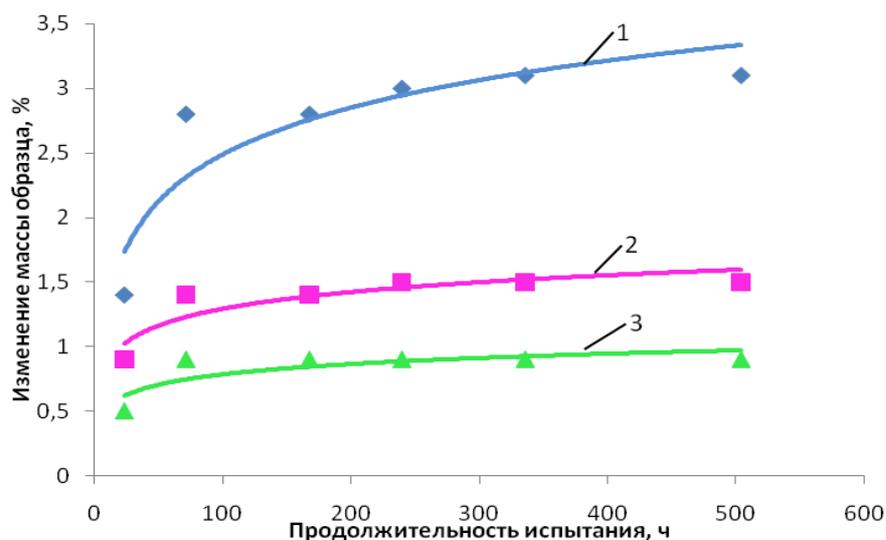


Рис. 1. Изменение массы образцов резин в зависимости от продолжительности испытания в водном растворе средства Сип Блю 5 при температуре 60 °С:
1 – образец силиконовой резины пероксидной вулканизации; 2 – образец силиконовой резины «WestfaliaSurge» (объект сравнения); 3 – образец силиконовой резины аддитивной вулканизации

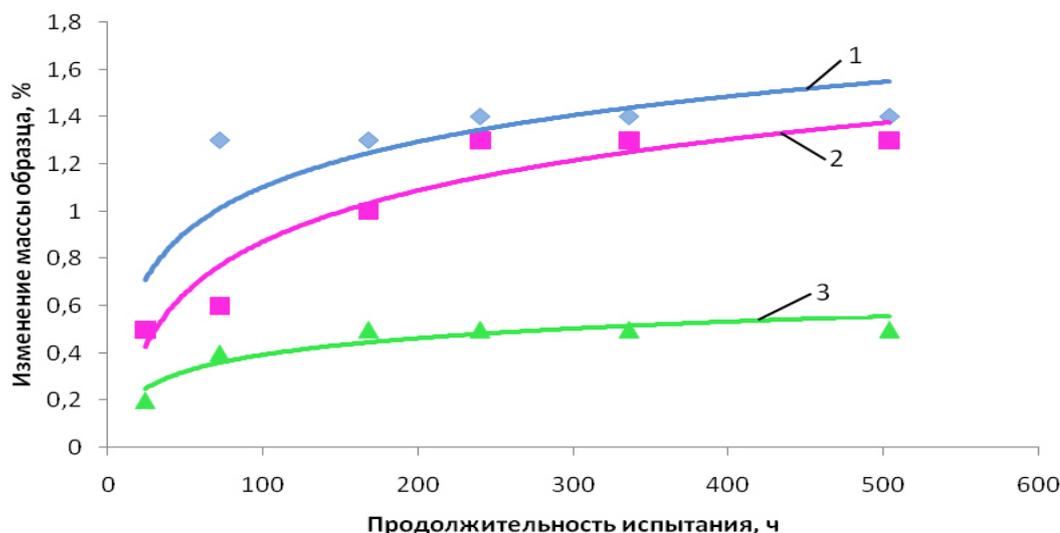


Рис. 2. Изменение массы образцов резины в зависимости от продолжительности испытания в водном растворе средства Сип Ред 4 при температуре 25 °С:
 1 – образец силиконовой резины перексидной вулканизации; 2 – образец силиконовой резины «WestfaliaSurge» (объект сравнения); 3 – образец силиконовой резины аддитивной вулканизации

Графические зависимости рис. 1 и 2 свидетельствуют о том, что для всех образцов с самого начала их контакта с растворами МДС характерно увеличение массы вследствие набухания. Сопоставляя результаты первых трех суток испытания, можно видеть более активное изменение массы для образцов силиконовой резины перексидной вулканизации, как в кислотном, так и щелочном растворах (см. кривые 1 на рис. 1 и 2). Далее, по истечении 72 и более часов картина практически не меняется и, по сути, в испытываемых условиях достигается равновесное набухание. Сравнение максимальных значений изменения массы показывает более

высокую степень набухания силиконовых вулканизатов в щелочной среде по сравнению с кислотной. Наименьшее изменение массы характерно для образцов аддитивной вулканизации (кривые 3). Образцы из силиконовой резины «WestfaliaSurge», использованные в качестве объекта сравнения, по характеру изменения массы занимают промежуточное положение (зависимости 2 на рис. 1 и 2).

Данные по изменению физико-механических свойств материала сосковых резины в результате экспозиции в моюще-дезинфицирующих растворах представлены в таблице.

Изменение физико-механических свойств образцов силиконовых резины до и после экспозиции в МДС

| Наименование показателя | Образцы силиконовых резины перексидной вулканизации | Образцы силиконовых резины аддитивной вулканизации |
|--|---|--|
| Физико-механические свойства силиконовых резины до экспозиции в МДС | | |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 570 | 796 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 7,1 | 10,1 |
| Твердость, ед. Шор А | 50 | 50 |
| Физико-механические свойства силиконовых резины после экспозиции при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500 ч в 1,0 % водном растворе средства Сип Блю 5 | | |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 410 | 780 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 6,2 | 9,5 |
| Твердость, ед. Шор А | 50 | 50 |
| Физико-механические свойства силиконовых резины после экспозиции при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 500 ч в 1,0 % водном растворе средства Сип Ред 4 | | |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 450 | 804 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 6,0 | 10,0 |
| Твердость, ед. Шор А | 50 | 50 |

Анализ данных таблицы свидетельствует о том, что образцы силиконовых резин перексидной вулканизации обладают меньшей химической стойкостью к воздействию МДС щелочного и кислотного типов. В частности, по истечении 500 часов испытания это проявилось в снижении прочности резины на 16 % и относительного удлинения при разрыве на 28 %. В аналогичных условиях тестирования свойства образцов силиконовых резин аддитивной вулканизации практически не изменились.

Таким образом, в результате сравнительных испытаний установлено, что силиконовые резины аддитивной вулканизации имеют преимущества. После воздействия моюще-дезинфицирующих средств они характеризуются меньшим изменением массы и лучшим сохранением физико-механических свойств. Это может являться основанием применения таких резин при изготовлении СДР.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галичева, М. С. Влияние эластичности сосковой резины доильного аппарата на функцию молочной железы коров / М. С. Галичева, В. Т. Головань, Ю. Г. Дахужев // Новые технологии. – 2009. – № 1. – С. 13–16.
2. Кокорина, Э. П. Влияние качества сосковой резины на работоспособность доильного оборудования / Э. П. Кокорина [и др.] // Бюллетень ВНИИ разведения и генетики сельскохозяйственных животных. – 1984. – Вып. 72. – С. 26–31.
3. Бабкин, В. П. Исследование физико-механических свойств сосковой резины доильных аппаратов и пути повышения ее качества / В. П. Бабкин [и др.] // Механизация и электрификация сельского хозяйства. – Киев. – 1982. – Вып. 55. – С. 17–22.
4. Шевцова, Е. В. Обоснование конструктивных параметров пульсатора, исходя из особенностей работы сосковой резины в процессе машинного доения коров: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Е. В. Шевцова. – Челябинск, 2000. – 24 с.
5. Машошин, В. Л. Исследование и разработка технологического процесса очистки сосковой резины доильных аппаратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В. Л. Машошин. – М., 2000. – 24 с.
6. Пат. 2468048 Российская Федерация, МПК С 08 L 83/06. Резиновая смесь на основе высокомолекулярного метилвинилсилоксанового каучука / Панфилова Г. Ф., Шумилова Н. В., Михайлова Г. А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Казанский завод синтетического каучука». – № 2011128402/05; заявл. 08.07.2011; опубл. 27.11.2012, Бюл. № 33.
7. Пат. 2260938 Российская Федерация, МПК А 01 J 5/06. Сосковая резина / Овчинников А. А., Игонькин А. В., Мараев В. Н., Сдобнов В. П.; заявитель и патентообладатель Овчинников А. А., Игонькин А. В., Мараев В. Н., Сдобнов В. П. – № 2002131209/12; заявл. 20.11.2002; опубл. 27.09.2005, Бюл. № 27.
8. Сосковая резина [Электронный ресурс] / ДеЛаваль. – 2010. Режим доступа: <http://www.delaval.ru/-/Product-Information1/Milking/Products/Milking-point/Liners/Liners/?sp=585>.
9. Automated Milking Systems [Электронный ресурс] / GEA Group. – 2016. Режим доступа: <http://www.gea.com/ru/productgroups/milking-systems/automatic-milking-systems/index.jsp?m=939>.
10. Круглая сосковая резина [Электронный ресурс] / Milkrite. – 2017. Режим доступа: <http://www.milkrite.com/RU/Products/ultraliner.htm>.
11. Алагеян, Р. Г. Моющие и дезинфицирующие средства в молочной промышленности / Р. Г. Алагеян. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 168 с.
12. Дегтерев, Г. П. Моюще-дезинфицирующие средства и качество продукции / Г. П. Дегтерев // Молочная промышленность. – 1996. – № 6. – С. 12–13.
13. Сип-Ред 4. Кислотное беспенное моющее средство для СИП-мойки [Электронный ресурс] / СпецСинтез. – 2013 – 2017. Режим доступа: [http://specsintez.com/produkcziya/sredstva-dlya-vnutrennej-mojki-oborudovaniya-\(sip-mojka\)/sip-red-4](http://specsintez.com/produkcziya/sredstva-dlya-vnutrennej-mojki-oborudovaniya-(sip-mojka)/sip-red-4).
14. Шетц, М. Силиконовый каучук / М. Шетц; пер. с чеш. под ред. О. Н. Долговой. – М.: Химия, 1971. 39 – 51 с.
15. Силиконовые резиновые смеси аддитивной вулканизации Пентасил-3306 и Пентасил-3316 удостоены призов на выставке «Шины, РТИ и каучуки 2007» [Электронный ресурс] / Polymeri.ru. – 2006. Режим доступа: - http://www.polymeri.ru/letter.php?n_id=1048&cat_id=3.
16. Шумилов, Ю. Н. Применение кремнийорганических резин аддитивной вулканизации в конструкциях высоковольтных полимерных изоляторов / Ю. Н. Шумилов, М. Ю. Шумилов // Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»: сб. науч. тр. темат. вып.: Энергетика: надежность и энергоэффективность. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2010. – № 45. – С. 169–175.

REFERENCES

1. Galicheva, M.S. Vlijanie jelasticchnosti soskovej reziny doil'nogo apparata na funkciju molochnoj zhelezy korov / M.S. Galicheva, V.T. Golovan', Ju.G. Dahuzhev // Novye tehnologii. – 2009. – № 1. – S 13 – 16.
2. Vlijanie kachestva soskovej reziny na rabotosposobnost' doil'nogo oborudovaniya / Je.P. Kokorina [i dr.] // Bjulleten' VNI razvedenija i genetiki sel'skohozajstvennyh zhivotnyh. – 1984. vyp. 72. - S. 26 – 31.
3. Issledovanie fiziko-mehaničeskikh svojstv soskovej reziny doil'nyh apparatov i puti povyšeniya ee kachestva / V.P. Babkin [i dr.] // Mehanizacija i jelektifikacija sel'skogo hozjajstva. – Kiev. – 1982, vyp. 55. - S. 17 – 22.
4. Shevcova, E. V. Obosnovanie konstruktivnyh parametrov pul'satora, ishodja iz osobennostej raboty soskovej reziny v processe mashinnogo doenija korov: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk / E.V. Shevcova. – Cheljabinsk, 2000. – 24 s.
5. Mashoshin, V.L. Issledovanie i razrabotka tehnologičeskogo processa očištki soskovej reziny doil'nyh apparatov: avtoref. dis. ... kand. tehn. nauk / V.L. Mashoshin. – M., 2000. – 24 s.
6. Pat. 2468048 Rossijskaja Federacija, MPK S 08 L 83/06. Rezinovaja smes' na osnove vysokomolekuljarnogo metilvinil-siloksanovogo kauchuka / G.F. Panfilova, N.V. Shumilova, G.A. Mihajlova; zajavitel' i patentoobladatel' ОАО «Kazanskij zavod sintetičeskogo kauchuka». – № 2011128402/05; zajavl. 08.07.2011; opubl. 27.11.2012, Bjul. № 33.
7. Pat. 2260938 Rossijskaja Federacija, MPK A 01 J 5/06. Soskovaja rezina / A.A. Ovchinnikov, A.V. Igon'kin, V.N. Maraev, V.P. Sdobnov; zajavitel' i patentoobladatel' Ovchinnikov A.A., Igon'kin A.V., Maraev V.N., Sdobnov V.P. –

№ 2002131209/12; zajavl. 20.11.2002; opubl. 27.09.2005, Bjul. № 27.

8. Soskovaja rezina [Jelektronnyj resurs] / DeLaval'. – 2010. Rezhim dostupa: <http://www.delaval.ru/-/Product-Information1/Milking/Products/Milking-point/Liners/Liners/?sp=585>.

9. Automated Milking Systems [Jelektronnyj resurs] / GEA Group. - 2016. Rezhim dostupa: <http://www.gea.com/ru/productgroups/milking-systems/automatic-milking-systems/index.jsp?m=939>.

10. Kruglaja soskovaja rezina [Jelektronnyj resurs] / Milkrite. – 2017. Rezhim dostupa: <http://www.milkrite.com/RU/Products/ultraliner.htm>.

11. *Alagezjan R.G.* Mojushhie i dezinficirujushhie sredstva v molochnoj promyshlennosti. – M.: Legkaja i pishhevaja promyshlennost', 1981. – 168 s.

12. *Degterev, G.P.* Mojushhe-dezinficirujushhie sredstva i kachestvo produkcii / G.P. Degterev // Molochnaja promyshlennost'. – 1996. – № 6. – S. 12 – 13.

13. Sip-Red 4. Kislotoe bespennoe mojushhee sredstvo dlja SIP-mojki [Jelektronnyj resurs] / SpecSintez. – 2013 – 2017. Rezhim dostupa: [http://specsintez.com/produkcziya/sredstva-dlya-vnutrennej-mojki-oborudovaniya\(cip-mojka\)/sip-red-4](http://specsintez.com/produkcziya/sredstva-dlya-vnutrennej-mojki-oborudovaniya(cip-mojka)/sip-red-4).

14. *Shetc, M.* Silikonovyj kauchuk / M. Shetc; per. s cheshs. pod red. Dolgovej O. N. – M.: Himija, 1971. 39 – 51 s.

15. Silikonovye rezinovyje smesi additivnoj vulkanizacii Pentasil-3306 i Pentasil-3316 udostoeny prizov na vystavke «Shiny, RTI i kauchuki 2007» [Jelektronnyj resurs] / Polymeri.ru. - 2006. Rezhim dostupa: http://www.polymeri.ru/letter.php?n_id=1048&cat_id=3.

16. *Shumilov, Ju. N.* Primenenie kremnijorganicheskikh rezin additivnoj vulkanizacii v konstrukcijah vysokovol'tnyh polimernyh izoljatorov / Ju.N. Shumilov, M.Ju. Shumilov // Vestnik Nac. tehn. un-ta «HPI»: sb. nauch. tr. temat. vyp.: Jenergetika: nadezhnost' i jenergojeffektivnost'. – Har'kov: NTU «HPI», 2010. – № 45. – S. 169 – 175.

*M. A. Vaniev¹, T. N. Evdoshenko¹, N. V. Sychev¹,
N. V. Kharybin², A. B. Kolesnichenko², I. A. Novakov¹*

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SILICONE RUBBERS OF PEROXIDE AND ADDITIVE VULCANIZATION

¹Volgograd State Technical University
²ООО «СП Дonsкое»

Abstract. There was investigated the comparative evaluation of silicon rubbers properties obtained by additive and peroxide curing. Using the data on changing the specimens mass and information on changing their mechanical properties after a long impact of washing and disinfection agents of acid and alkaline types it was determined that additive cured silicon rubbers are more stable within the framework of the investigation and can be used to produce milk liners in vacuum milking devices.

Keywords: silicon rubber, additive and peroxide curing, rubber for milk liners, washing and disinfection agents, changing of the rubber properties

УДК 637.11

*M. A. Ваниев¹, Т. Н. Евдошенко¹, Н. В. Сычѳв¹,
К. Г. Ягупова¹, А. Б. Колесниченко², И. А. Новаков¹*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА КАУЧУКА И ВУЛКАНИЗУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ НА ТЕПЛОБРАЗОВАНИЕ И УСТАЛОСТНУЮ ВЫНОСЛИВОСТЬ РЕЗИН ПРИ МНОГОКРАТНОМ СЖАТИИ*

¹Волгоградский государственный технический университет
²ООО «СП Дonsкое»

E-mail: vaniev@vstu.ru

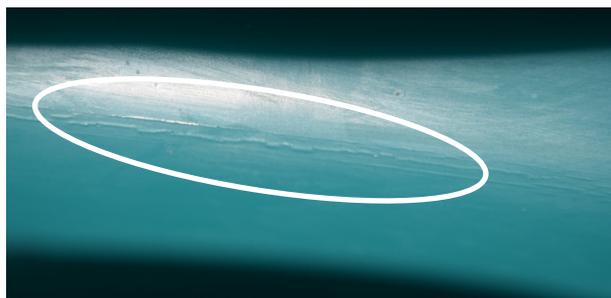
Исследованы особенности теплообразования и динамические свойства некоторых резин пищевого назначения в условиях многократной циклической деформации сжатия в зависимости от типа каучука и вулканизирующей системы. Установлено, что наилучшей усталостной выносливостью обладают образцы на основе метилвинилсилоксановых каучуков, полученные аддитивной и пероксидной вулканизацией, а также эластомеры на основе каучука СКИ-3, вулканизованные под действием комбинации серосодержащего ускорителя и серы.

Ключевые слова: резиновые доильные конуса, многократное сжатие, усталостная выносливость, теплообразование, остаточная деформация.

В настоящее время в России достаточно широко используется доильное оборудование типа «Елочка», «Параллель», «Карусель» и т. п. Одними из ответственных элементов в составе

такого оборудования являются резиновые доильные конуса (РДК). Помимо контакта с молочным жиром и моюще-дезинфицирующими средствами РДК эксплуатируются в условиях

вакуумно-частотной пульсации, то есть подвергаются циклической динамической нагрузке в среднем 60 раз в минуту. При запланированном ресурсе работоспособности РДК порядка 1 500 моточасов это составляет около 5 400 000 циклов [1]. В результате могут развиваться дефекты в виде овальности и удлинения размеров изделия, а на внутренней поверхности – появляться продольные микротрещины в виде «складок» (см. выделенную область на фотографиях



а

рис. 1). В дальнейшем не исключено образование сквозных разрывов и нарушение целостности стенки доильного конуса.

Ведущими мировыми производителями РДК являются компании «DeLaval», «GEA Farm Technologies», «Milk-Rite», «БелСиликонФарм», «Spaggiari» и другие, которые для их изготовления используют преимущественно резины на основе силиконового каучука [2–4]. Есть также сведения о применении натурального каучука [5].



б

Рис. 1. Фотографии внутренней поверхности РДК после двух месяцев эксплуатации:
а – оригинальная сосковая резина WestfaliaSurge, Германия; б – сосковая резина, изготовленная в ВолгГТУ

Анализ имеющейся информации и состояние отрасли в целом, а также актуальная задача импортозамещения диктуют необходимость создания рецептур резин на базе каучуков и ингредиентов отечественного производства. Отметим, что эффективность работы резиновых доильных конусов во многом определяется структурой и динамическими свойствами эластомерного материала, которые, в свою очередь, зависят от физико-химической природы каучука, характера и густоты поперечных связей (плотности сшивания), а также от наполнителей, пластификаторов и других ингредиентов резиновой смеси.

На основании вышеизложенного, целью настоящей работы является исследование влияния типа каучука и вулканизирующей системы на усталостную выносливость эластомеров и специфику теплообразования в пищевых резинах, по-

тенциально пригодных для изготовления РДК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись образцы из силиконовых резин (ТУ 2512-002-15146583-2014 и ТУ 38.0051166-15) на основе полиметилвинилсилоксанового каучука, полученные аддитивной и пероксидной вулканизацией. Далее по тексту, а также на рис. 2 и в табл. 2 эти образцы обозначены под номерами 1 и 2, соответственно. Кроме того, на основании руководства [6] изготавливали пищевые резины на основе бутадиен-нитрильного каучука марки СКН-26, бутилкаучука БК-1675 и полиизопренового каучука СКИ-3, рецептуры которых в приведены в табл. 1 под номерами 3–5. Все использованные ингредиенты резиновых смесей допущены для изготовления изделий, контактирующих с пищевыми продуктами [7].

Таблица 1

Рецептуры пищевых резин на основе различных каучуков [6]

| Наименование ингредиента | Номер образца резины | | |
|--------------------------|-----------------------------------|-------|-------|
| | 3 | 4 | 5 |
| | Содержание ингредиентов, масс. ч. | | |
| СКН-26 | 100,0 | – | – |
| БК-1675 | – | 100,0 | – |
| СКИ-3 | – | – | 100,0 |

Окончание табл. 1

| Наименование ингредиента | Номер образца резины | | |
|-----------------------------------|----------------------|------|------|
| | 3 | 4 | 5 |
| Содержание ингредиентов, масс. ч. | | | |
| Сера | 1,0 | 1,0 | 0,5 |
| Тиурам | 0,6 | 0,4 | 1,5 |
| ДФГ | 0,15 | – | – |
| Белила цинковые | 3,0 | 5,0 | 3,0 |
| Стеариновая кислота | 1,0 | 2,0 | 1,0 |
| Этилцимат | – | 0,4 | – |
| Дибutilфталат | 15,0 | – | – |
| Канифоль | 5,0 | – | – |
| Парафин | – | – | 2,0 |
| Вазелиновое масло | – | 2,0 | 3,0 |
| Мел | 20,0 | – | – |
| Каолин | – | – | 8,0 |
| Технический углерод П 324 | 20,0 | 20,0 | 10,0 |

В соответствии с ГОСТ 20418-75 «Методы определения теплообразования, остаточной деформации и усталостной выносливости при многократном сжатии» исследования проводились на образцах цилиндрической формы, высотой (25 ± 1) мм и диаметром $(17,8 \pm 0,2)$ мм. Испытание заключалось в циклическом сжатии образца на флексометре Гудрича при постоянном значении частоты (1 500 циклов в минуту) и измерении температуры до его полного разрушения (метод В). Согласно этого стандарта

расчет усталостной выносливости (N) проводили по формуле:

$$N = n \cdot t,$$

где n – частота деформации сжатия, 1500 цикл/мин; t – время испытания до появления трещин или до полного разрушения, мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена динамика изменения температуры образцов при многократном сжатии.

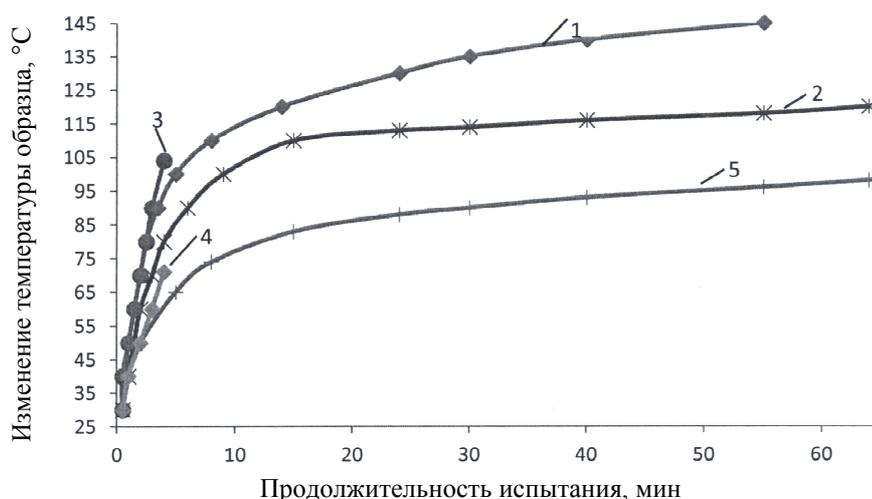


Рис. 2. Динамика изменения температуры на торцевой поверхности образца резины при многократном сжатии в зависимости от типа каучука и вулканизирующей системы: 1 – силиконовая резина, полученная аддитивной вулканизацией, 2 – силиконовая резина, полученная пероксидной вулканизацией, 3 – резина на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26, 4 – резина на основе бутилкаучука БК-1675, 5 – резина на основе изопренового каучука СКИ-3

Из данных рис. 2 следует, что в указанных условиях испытания для всех образцов практически с самого начала характерно резкое повышение температуры в результате теплообразования, обусловленного гистерезисными потерями. Последние точки на всех графических зависимостях соответствуют температурно-временным показателям, при которых происходит полное или частичное разрушение образца вследствие развития усталостных процессов.

В частности, можно видеть, что образцы 3 и 4, изготовленные из пищевых резин серной вулканизации на основе СКН-26 и бутилкаучука, характеризуются наименьшим промежутком времени до разрушения (около 4 минут). При этом катастрофическая потеря целостности этих материалов (см. фото на рис. 3, *а*, *б*) имеет место при сравнительно меньших температурах (около 105 и 70 °С, соответственно).

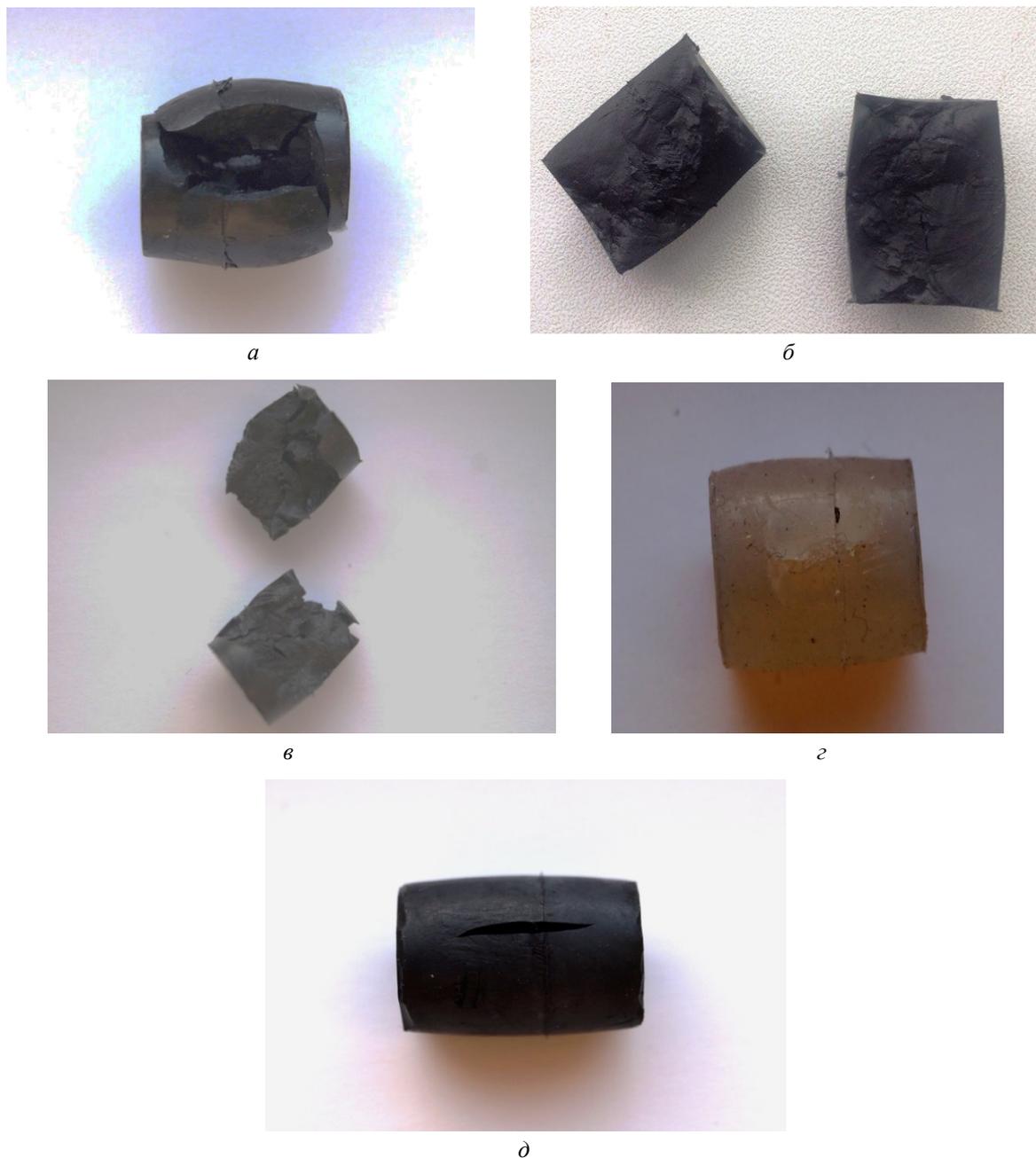


Рис. 3. Фотографии образцов резин после испытаний на многократное сжатие:
а – образец резины на основе каучука СКН-26; *б* – образец резины на основе бутилкаучука БК-1675, *в* – образец, полученный пероксидной вулканизацией силиконовой резины; *г* – образец, полученный аддитивной вулканизацией силиконовой резины; *д* – образец на основе каучука СКИ-3

Судя по характеру зависимости изменения температуры от времени испытаний, наибольшее теплообразование присуще эластомерному материалу на основе бутадиен-нитрильного каучука (кривая 3 на рис. 1). Очевидно, это связано с полярностью боковых звеньев СКН, среднее содержание которых в использованном каучуке составляет 26 %. В свою очередь, это обусловлено повышенным уровнем межмолекулярного взаимодействия, возрастанием гистерезисных потерь, ростом теплообразования, что в итоге приводит к более раннему разрушению образца [9].

Материалы на основе силиконовых резин, полученные как аддитивной, так и пероксидной вулканизацией, отличаются повышенной динамической выносливостью. Разрушение образцов 1 и 2 имеет место по истечении 55–65 минут (кривые 1 и 2 на рис. 2). Однако характер разрушения и дефектов в таких образцах различны (см. фото на рис. 3, в, з). В условиях испытания пероксидный вулканизат разрушается полностью (см. фото на рис. 3, в), а образец, полученный аддитивной вулканизацией (см. фото на рис. 3, з), характеризуется лишь изменением геометрии. Вероятнее всего, это обусловлено спецификой вулканизационных процессов. Как известно [10], принципиальным отличием является то, что при пероксидной вулканизации образуются углерод-углеродные поперечные связи, а при аддитивной – поперечные связи, которые соответствуют типу свя-

зей основной цепи, то есть Si-O. Наличие «шарнирных» атомов кислорода в основной цепи макромолекулы, а также аналогичная природа шивки обеспечивают большую гибкость и сегментальную подвижность сетки вулканизационных связей, что в итоге приводит к увеличению усталостной выносливости образца.

Благодаря высокой стереорегулярности макромолекул и преимущественному присоединению (97–99 %) звеньев изопрена в положении 1,4-цис [11], образцы резин на основе синтетического полиизопрена обладают хорошими динамическими свойствами. Анализ графических зависимостей рис. 2 свидетельствует в пользу высокой усталостной выносливости при многократном сжатии образцов этого типа. В результате испытаний в течение 60 и более минут изменение температуры (теплообразование) по сравнению с другими материалами наименьшее (см. рис. 2, кривая 5). При этом, один из вариантов дефектов для резины на основе каучука СКИ-3 вследствие многократной деформации сжатия демонстрирует фото д на рис. 3.

Участки плато на кривых 1, 2 и 5 свидетельствуют, по-видимому, о том, что после достижения в образцах максимальной температуры происходит уменьшение внутреннего трения и доля механической энергии, превращающаяся в тепло за цикл, остается постоянной.

Обобщенные результаты испытаний на усталостную выносливость при многократном сжатии представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения теплообразования, остаточной деформации и усталостной выносливости при многократном сжатии резин

| Тип резины | Температура на торцевой поверхности образца в момент разрушения, °С | Остаточная деформация, % | Усталостная выносливость, тыс. цикл, N |
|--|---|--------------------------|--|
| Силиконовая резина, полученная аддитивной вулканизацией (образец 1) | 145 | 2,9 | 121,5 |
| Силиконовая резина, полученная пероксидной вулканизацией (образец 2) | 120 | 1,3 | 82,5 |
| Резина на основе бутадиен-нитрильного каучука СКН-26 (образец 3) | 104 | 6,0 | 6,0 |
| Резина на основе бутилкаучука БК-1675 (образец 4) | 71 | 1,8 | 6,2 |
| Резина на основе изопренового каучука СКИ-3 (образец 5) | 100 | 5,0 | 111,0 |

На основании полученных результатов можно заключить, что в исследованных условиях наилучшей усталостной выносливостью при многократном сжатии (значения N, табл. 2)

обладают образцы на основе метилвинилсилоксановых каучуков, полученные аддитивной и пероксидной вулканизацией, а также эластомеры на основе каучука СКИ-3, вулканизован-

ные под действием комбинации серосодержащего ускорителя и серы. Наряду с силиконовыми эластомерами, резины на основе стереорегулярного полиизопрена с точки зрения динамических свойств потенциально пригодны для изготовления доильных конусов. Вместе с тем, работоспособность таких изделий будет определяться и химической стойкостью материала к действию моюще-дезинфицирующих кислотных и щелочных средств, используемых на практике.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Старение сосковой резины [Электронный ресурс] / WestfaliaSurge – 2004. Режим доступа: <http://www.myshared.ru/slide/71129>.
2. Сосковая резина [Электронный ресурс] / ДеЛаваль. – 2010. Режим доступа: <http://www.delaval.ru/-/Product-Information1/Milking/Products/Milking-point/Liners/Liners/?sp=585>.
3. Automated Milking Systems [Электронный ресурс] / GEA Group. - 2016. Режим доступа: <http://www.gea.com/ru/productgroups/milking-systems/automatic-milking-systems/index.jsp?m=939>.
4. Круглая сосковая резина [Электронный ресурс] / Milkrite. – 2017. Режим доступа: <http://www.milkrite.com/RU/Products/ultraliner.htm>.
5. Сосковая резина [Электронный ресурс] / ООО Кубера». – 2017. Режим доступа: <http://kubera116.ru/catalog/krupnyj-rogatj-skot/soskovaya-rezina>.
6. Руководство по резинам, применяемым в пищевой промышленности. – М., 1986. – 107 с.
7. Методические указания по санитарно-химическому исследованию резин и изделий из них, предназначенных для контакта с пищевыми продуктами № 4077-86 от 05.06.1986 г. М., 1988.
8. Как правильно эксплуатировать сосковую резину доильных установок [Электронный ресурс] / Agrobearus. – 2017. Режим доступа: https://agrobearus.by/articles/zhivotnovodstvo/kak_pravilno_ekspluatirovat_soskovuyu_rezinu_doilnykh_ustanovok.
9. Федюкин, Д. Л. Технические и технологические свойства резин / Д. Л. Федюкин, Ф. А. Махлис. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
10. Шету, М. Силиконовый каучук; пер. с чеш. под ред. О. Н. Долговой. – М.: Химия, 1971. – 192 с.
11. Большой справочник резинщика. Т. 2. Резины и резинотехнические изделия / под ред. С. В. Резниченко, Ю. Л. Морозова. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 с.

REFERENCES

1. Starenie soskovoj reziny [Jelektronnyj resurs] / WestfaliaSurge – 2004. Rezhim dostupa: <http://www.myshared.ru/slide/71129>.
2. Soskovaja rezina [Jelektronnyj resurs] / DeLaval'. – 2010. Rezhim dostupa: <http://www.delaval.ru/-/Product-Information1/Milking/Products/Milking-point/Liners/Liners/?sp=585>.
3. Automated Milking Systems [Jelektronnyj resurs] / GEA Group. - 2016. Rezhim dostupa: <http://www.gea.com/ru/productgroups/milking-systems/automatic-milking-systems/index.jsp?m=939>.
4. Kruglaja soskovaja rezina [Jelektronnyj resurs] / Milkrite. – 2017. Rezhim dostupa: <http://www.milkrite.com/RU/Products/ultraliner.htm>.
5. Soskovaja rezina [Jelektronnyj resurs] / ООО Kubera». – 2017. Rezhim dostupa: <http://kubera116.ru/catalog/krupnyj-rogatj-skot/soskovaya-rezina>.
6. Rukovodstvo po rezinam, primenjaemym v pishhevoj promyshlennosti. – M., 1986. – 107 s.
7. Metodicheskie ukazaniya po sanitarno-himicheskomu issledovaniju rezin i izdelij iz nih, prednaznachennyh dlja kontakta s pishhevymi produktami № 4077-86 ot 05.06.1986 g. M., 1988.
8. Kak pravil'no jekspluatirovat' soskovuju rezinu doil'nyh ustanovok [Jelektronnyj resurs] / Agrobearus. – 2017. Rezhim dostupa: https://agrobearus.by/articles/zhivotnovodstvo/kak_pravilno_ekspluatirovat_soskovuyu_rezinu_doilnykh_ustanovok.
9. Fedjukin, D.L. Tehnicheskie i tehnologicheskie svojstva rezin / D.L. Fedjukin, F.A. Mahlis. – M.: Himija, 1985. – 240 s.
10. Shetc M. Silikonovyj kauchuk. Per. s cheshs. pod red. Dolgovej O. N. – M.: Himija, 1971, - 192 s.
11. Bol'shoj spravochnik rezinshhika [Tekst]. T. 2. Rezi-ny i rezinotekhnicheskie izdelija / pod red. S. V. Reznichenko, Ju. L. Morozova. – M.: ООО «Izdatel'skij centr «Tehinform» МАИ», 2012. – 648 s.

*M. A. Vaniev¹, T. N. Evdoshenko¹, N. V. Sychev¹,
K. G. Jagupova¹, A. B. Kolesnichenko², I. A. Novakov¹*

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF RUBBER TYPE AND CURING SYSTEM ON HEAT GENERATION AND FATIGUE ENDURANCE OF RUBBER REPEATED COMPRESSION

¹Volgograd state technical university

²ООО «SP Donskoe»

Abstract. There are studied specific features of heat generation and dynamic properties of some food-grade rubbers under conditions of repeated cyclic compression deformation depending on the type of rubber and the curing system. It has been established that the best fatigue endurance is characteristic to methylvinylsiloxane rubber specimens obtained by additive and peroxide curing, as well as SKI-3 rubber elastomers cured by a combination of a sulfur-containing accelerator and sulfur.

Keywords: rubber milking cone, multiple compression, fatigue endurance, heat formation, residual deformation.

УДК 678

В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. Н. Бондаренко, С. А. Лиликина
**РАЗРАБОТКА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ
 ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ***

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ

E-mail: keibal@mail.ru

В работе рассмотрена разработка рецептуры покрытий на основе эпоксидной смолы с улучшенным комплексом свойств для защиты металлов.

Ключевые слова: эпоксидная смола, защитное покрытие, фосфорборсодержащий олигомер.

Безопасность различных конструкций, обеспечение долговечности функционирования различных сооружений их техническая исправность является первостепенной задачей защиты от внешних факторов разрушения.

Нанесение покрытий является самым простым, наиболее распространенным методом защиты и направлено на сохранение оборудования от разрушения под действием неблагоприятных внешних факторов. Важным моментом является обеспечение прочности соединения покрытия с металлической основой [1–2].

Наиболее распространенными покрытиями для защиты металлоконструкций от различного вида воздействия являются составы на основе эпоксидной смолы [3–4].

Эпоксидные материалы представляют собой двухкомпонентные системы, состоящие из эпоксидного связующего (смолы) и аминоксодержащего органического соединения (отвердителя) с добавлением пигментов, наполнителей, пластификаторов и модификаторов.

Преимуществами эпоксидных лакокрасочных материалов являются низкое содержание растворителей, хорошая адгезия к металлу, высокая твердость, стойкость к химическим средам, воде (речной и морской), нефти, нефтепродуктам и многим растворителям.

К недостаткам эпоксидных лакокрасочных материалов можно отнести повышенные требования к подготовке металлической поверхности (до степени «2» по ГОСТ 9.402-80), двухкомпонентность, ограниченную жизнеспособность после смешения основы и отвердителя, нанесение при температуре не ниже 10 °С, а также определенную токсичность отвердителей.

К настоящему времени накоплен значительный объем материала по изучению свойств защитных покрытий на основе эпоксидных связей [5].

Наиболее широкие исследования проведены по изучению стойкости полимерных материалов в жидких агрессивных средах.

Однако вопрос создания защитных покрытий на основе эпоксидной смолы с улучшенным комплексом свойств актуален и требует дальнейшего детального изучения.

Цель работы заключалась в получении состава покрытий для защиты металлов на основе эпоксидной смолы, пластификатора, аминного отвердителя (полиэтиленполиамин) и модифицирующей добавки – фосфорборсодержащего соединения (ФБО). Указанная модифицирующая добавка применялась ранее в качестве антипирена для эпоксидных композиций [6].

Состав композиций представлен в табл. 1.

Таблица 1

Состав клеевых композиций

| Ингредиент | Номер композиции | | | | | |
|------------------------|----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Содержание компонентов, %. | | | | | |
| Эпоксидная смола ЭД-20 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| ПЭПА | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| ФБО | 0 | 5 | 7.5 | 10 | 15 | 20 |
| ZnO | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| Диоктифталат | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Бондаренко С. Н., Лиликина С. А., 2017

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

Композиции готовились смешением компонентов и последующим отверждением при температуре 20 °С в течении 48 часов.

При изменении содержания ФБО прослеживались изменения различных свойств композиций.

На рис. 1 представлено изменение водопоглощения отвержденных композиций в зависимости от содержания в них ФБО.

При содержании ФБО в композициях 5 масс. ч., водопоглощение отвержденных образцов воз-

растает. При дальнейшем увеличении содержания ФБО в композиции водопоглощение практически не изменяется. При этом в ходе испытаний не наблюдается изменение pH среды, что говорит об отсутствии вымывания модификаторов из композиций. В целом показатель водопоглощения отвержденных композиций не превышает 7 %.

На рис. 2 представлено изменение содержания летучих веществ в композициях при различных содержаниях ФБО.

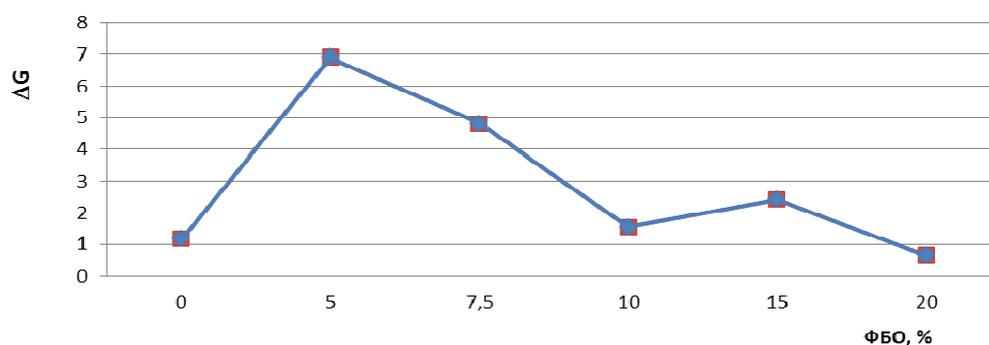


Рис. 1. Влияние содержания ФБО на водопоглощение отвержденных композиций на основе смолы ЭД-20 (Режим отверждения: 25 °С – 24 часа)

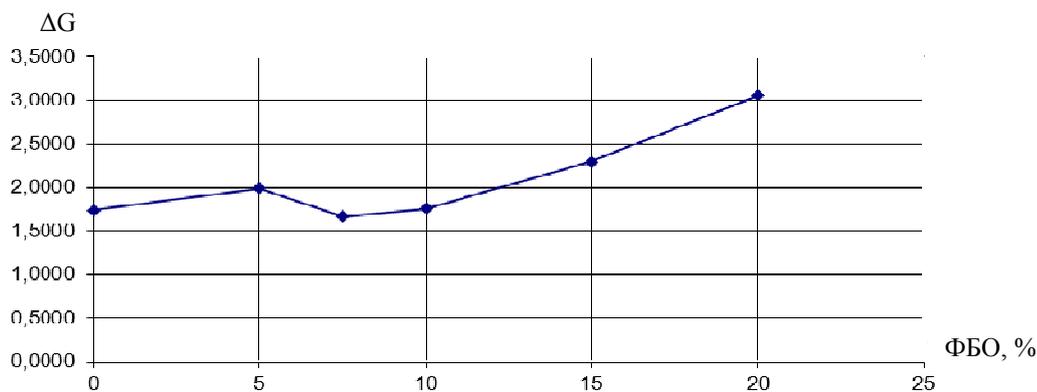


Рис. 2. Содержание летучих веществ в композициях

Из рис. 2 видно, что наименьшее содержание летучих веществ в композиции 2 (7,5 масс. ч. ФБО), затем содержание летучих веществ монотонно возрастает [7].

Высокая прочность связи покрытия с под-

ложкой позволяет повысить эффективность защитного действия в процессе эксплуатации.

В табл. 2 приведены результаты исследования адгезионных свойств разработанных составов к металлу (Ст.3) методом равномерного отрыва.

Таблица 2

Результаты исследования прочности связи с металлом методом равномерного отрыва

| Время отверждения, сут. | № композиции | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| | Прочность при равномерном отрыве, МПа | | | | | |
| 2 | 1,38 | 2,62 | 2,09 | 0,99 | 0,83 | 0,65 |
| 3 | 1,33 | 2,19 | 2,28 | 1,60 | 0,92 | 0,78 |

Проанализировав данные, представленные в табл. 2, можно сделать вывод, что наибольшей прочностью при отрыве обладают композиции с содержанием в них ФБО 5,0–7,5 масс. ч.

Результаты исследования набухания композиции с массовым содержанием ФБО 7,5 в органических растворителях представлены на рис. 3.

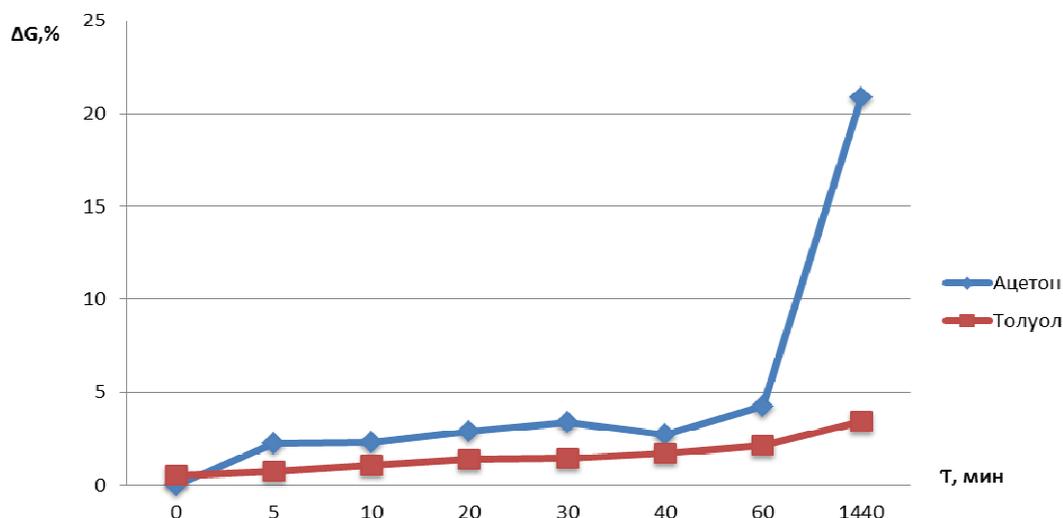


Рис. 3. Набухание в органических растворителях композиции с содержанием ФБО 7,5 масс. ч.

Согласно данным, представленным на рис. 3, с течением времени степень набухания незначительно снижается, что говорит об устойчивости композиции к органическим растворителям. При этом по истечении суток меньшая степень набухания наблюдалась в толуоле.

Стойкость к термоокислительной деструкции образцов оценивали по величине коксового

остатка. Для определения коксового остатка исследования проводились при температуре 300–500 °С. Время выдержки образцов составляет 10–30 мин. Данные по величине коксового остатка представлены в табл. 3.

Установлено, что наиболее устойчивой к действию термоокислительной деструкции оказалась композиция 1 (содержание ФБО 5 масс. ч.).

Таблица 3

Результаты исследования стойкости к термоокислительной деструкции при различных температурах

| | | Коксовый остаток, % | | | | | | | | |
|--------------|---|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 300 | | | 400 | | | 500 | | |
| T, °C | | | | | | | | | | |
| τ, мин | | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| № композиции | 0 | 99,9 | 95,9 | 93,4 | 91,8 | 65,3 | 44,2 | 36,5 | 38,2 | 27,6 |
| | 1 | 97,3 | 94,6 | 93,8 | 92,4 | 61,1 | 45,3 | 45,3 | 32,8 | 31,1 |
| | 2 | 96,8 | 95,8 | 91,6 | 77,0 | 67,9 | 58,6 | 40,8 | 38,9 | 31,7 |
| | 3 | 95,0 | 92,3 | 85,9 | 86,2 | 68,5 | 48,7 | 42,8 | 39,6 | 34,2 |
| | 4 | 95,6 | 92,3 | 89,0 | 81,3 | 66,9 | 52,9 | 28,2 | 36,2 | 36,4 |
| | 5 | 95,5 | 90,7 | 81,3 | 60,5 | 58,7 | 54,1 | 39,7 | 37,2 | 35,8 |

Оценка горючести покрытия проводилась по методу огневой трубы (табл. 4).

По результатам исследования выявлено, что с ростом содержания ФБО в композициях наблюдается снижение потери массы образцов.

Кроме того, сокращается время самостоятельного горения образцов. В ходе испытаний у образца 0 наблюдалось отслоение покрытия.

Таблица 4

Определение горючести материалов

| № композиции | Время самостоятельного горения или тления, с | Потеря массы образца, % |
|--------------|--|-------------------------|
| 0 | 150 | 0,46 |
| 1 | 145 | 0,36 |
| 2 | 139 | 0,31 |

У образцов 1 и 2 огневое испытание сопровождалось вспучиванием, причем его интенсивность зависела от содержания ФБО в композиции.



Рис. 4. Вид образца с покрытием после огневых испытаний

При проведении оценки ударопрочности покрытия выявлено, что наиболее стойкой к ударам оказалась композиция 1. После температурного воздействия композиция 1 также показала лучшие результаты. Разрушения наблюдались лишь при высоте груза 60 см и выше. Результаты исследования приведены в табл. 5.

Таблица 5

Ударная прочность покрытия

| № композиции | Высота удара | | | | | | | | |
|--------------|--------------|---|---|-------|---|---|-------|---|---|
| | 50 см | | | 60 см | | | 70 см | | |
| | В | П | О | В | П | О | В | П | О |
| 0 | - | - | - | - | + | - | - | + | - |
| 1 | - | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 2 | - | - | - | + | - | - | + | - | - |

Примечание: В – вмятины, П – поры, О – отслоения

Наличие видимых механических повреждений на поверхности металлических пластин с покрытием имело место лишь при падении груза с высоты 60 сантиметров и выше.

Таблица 6

Устойчивость покрытия к воздействию переменных температур

| № композиции | Высота удара | | | | | | | | |
|--------------|--------------|---|---|-------|---|---|-------|---|---|
| | 50 см | | | 60 см | | | 70 см | | |
| | В | П | О | В | П | О | В | П | О |
| 0 | - | - | - | - | + | - | - | + | - |
| 1 | - | - | - | - | - | - | - | + | - |
| 2 | - | - | - | - | - | - | - | + | - |

Исследование устойчивости покрытия к воздействию переменных температур показало,

что после воздействия переменных температур покрытие не потеряло своих ударопрочных свойств (табл. 6).

Стойкость разработанного покрытия к действию агрессивных сред показало, что эпоксидное покрытие, содержащее ФБО, проявляет большую коррозионную стойкость к раствору 3 % H_2SO_4 по сравнению с исходным составом покрытия – скорость выделения водорода снижается (табл. 7).

Таблица 7

Влияние содержания ФБО на скорость коррозии Ст. 3 в растворе соляной кислоты

| № композиции | Время, мин | | | | | | Степень защиты, % |
|--------------|---|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | |
| | Количество выделившегося водорода к моменту времени (мин) в мл. | | | | | | |
| 0 | 0,2 | 0,6 | 1,2 | 2,0 | 2,8 | 3,6 | - |
| 1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 94,4 |
| 2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 100,0 |

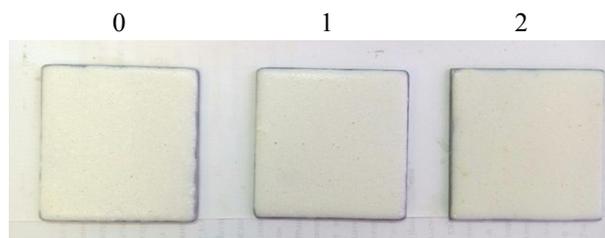


Рис. 5. Внешний вид образцов до испытаний

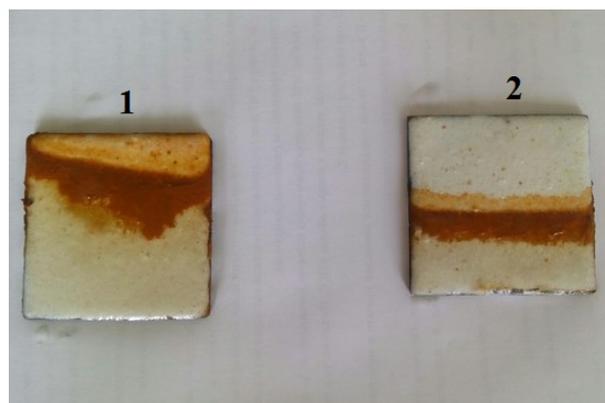


Рис. 6. Внешний вид образцов после испытаний на коррозионную стойкость (10 % раствор H_2SO_4)

Испытания на коррозионную стойкость к 10 % раствору H_2SO_4 проводились в течение 30 суток. Исследование показало, что 0 образец полностью отслоился, у образца 1 наблюдается частичное отслоение. Образец 2 проявляет устойчивость к действию кислот.

В ходе проведенного исследования, приведена сравнительная оценка основных физико-механических и эксплуатационных свойств

разработанных композиций. Данные представлены в табл. 8.

Таблица 8

Сравнительная оценка основных физико-механических и эксплуатационных свойств разработанных композиций

| Показатели | Значения композиций | |
|--|---------------------------|--------------------|
| | 0 | 1-2 |
| Водопоглощение | 1,16 % | 6,91–4,81 % |
| Содержание летучих веществ в композициях | 1,74 % | 1,99–1,76 % |
| Набухание в органических растворителях | – | – |
| Исследования прочности связи с металлом | 1,33 МПа | 2,19–2,28 МПа |
| Исследования термоокислительной деструкции | 27,6 % | 31,1–31,7 % |
| Ударная прочность покрытия | 60 см | 60–70 см |
| Оценка огнестойкости покрытий | 0,46 % | 0,31–0,36 % |
| Оценка коррозионной стойкости | 94,4 % | 100,0 % |
| Стойкость к агрессивной среде (10 % р-р H ₂ SO ₄), 30 суток | Полное отслоение покрытия | Стойкость покрытия |

Таким образом, применение модифицирующей добавки ФБО позволяет улучшить ряд физико-механических показателей разработанного покрытия на основе эпоксидной смолы.

В ходе выполнения работы получены защитные покрытия на основе эпоксидной смолы ЭД-20 холодного отверждения для металлоконструкций, обладающие повышенной стойкостью к термоокислительной деструкции, ударопрочностью, атмосферо- и коррозионной стойкостью, высокой прочностью связи с подложкой.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Елисеев, А. Д.* Перспективные направления использования клеев на основе эпоксидных смол за рубежом / А. Д. Елисеев, В. Н. Стокозенко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 11. – С. 6–10.
2. *Елисеев, А. Д.* История создания и развития эпоксидных смол в России / А. Д. Елисеев, В. А. Бобылев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2009. – № 4. – С. 2–7.
3. *Пакен, А. М.* Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / А. М. Пакен. – М.: Госхимиздат. – 1962 – 964 с.
4. *Елисеев, А. Д.* Эпоксидные связующие для полимерных клеев / А. Д. Елисеев // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 3. – С. 3–4.
5. *Чернин, И. З.* Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с.
6. *Каблов, В. Ф.* Огнестойкая композиция для вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной диановой смолы, наполненная окисленным графитом / В. Ф. Каблов, С. Н. Бондаренко, Е. В. Кондрашова // Пластические массы. – 2003. – № 5. – С. 47–48.
7. *Каблов, В. Ф.* Разработка защитных покрытий для металлов на основе эпоксидной смолы [Электронный ре-

сурс] / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Т. А. Панченко, К. Ю. Руденко // XII межрегиональная научно-практическая конференция «Взаимодействие предприятий и вузов – наука, кадры, новые технологии» (г. Волжский, 26 апр. 2016 г.): матер. сб. докл. конф. ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 228. – Режим доступа: http://www.volpi.ru/files/science/science_conference/12mnpk_2016/12mnpk_2016.pdf.

REFERENZES

1. *Eliseev, A.D.* Perspective directions of using epoxy resins abroad / A.D. Eliseev, V.N. Stokozenko // Glues. Sealants. Technologies. – 2008. – № 11. – page 6 to 10.
2. *Eliseev, A.D.* The history of the creation and development of epoxy resins in Russia / A.D. Eliseev, V.A. Bobylev // Glues. Sealants. Technologies. – 2009. – №4. – page 2 – 7.
3. *Paken, A.M.* Epoxy compounds and epoxy resins / A.M. Paken. – M.: Goskhimizdat, 1962. – 964 pages.
4. *Eliseev, A.D.* Epoxy binders for polymer adhesives / A.D. Eliseev // Glues. Sealants. Technologies. 2005. – №3. – page 3 – 4.
5. *Chernin, I.Z., Smekhov, F.M., Zherdev, Y.V.* / Epoxy polymers and compositions. – M.: Chemistry, 1982. – 232 pages.
6. *Kablov, V.F.* Fire-resistant composition for intumescent coatings based on epoxy resin, filled with oxidized graphite / V.F. Kablov, S.N. Bondarenko, E.V. Kondrashova // Plastic masses. – 2003. – №5. – page 47 – 48.
7. Development of protective coatings for metals based on epoxy resin [Electronic resource] / V.F. Kablov, N.A. Keibal, T.A. Panchenko, K.Yu. Rudenko // XII Interregional Scientific and Practical Conference "Interaction of Enterprises and Universities - Science, Personnel, New Technologies" (Volzhsky, 26 April 2016): mater. : Sb. Doc. Conf. VPI (branch) of VolgGTU. - Volgograd, 2016. - C. 228. - Access mode: http://www.volpi.ru/files/science/science_conference/12mnpk_2016/12mnpk_2016.pdf.

V. F. Kablov, N. A. Keibal, S. N. Bondarenko, S. A. Lilikina

**DEVELOPMENT OF COATINGS BASED ON EPOXY RESIN
FOR PROTECTION OF METAL CONSTRUCTIONS**

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract. The paper considers the development of the formulation of coatings based on epoxy resin with an improved complex of properties for the protection of metals.

Keywords: epoxy resin, protective coating, phosphorus-containing oligomer.

УДК 678

В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, С. П. Варфоломеева, О. А. Кадыкова

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФОСФОРАЗОТСОДЕРЖАЩЕГО
МОДИФИКАТОРА ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ***

Волжский политехнический институт (филиал) ВолгГТУ, г. Волжский

E-mail: keibal@mail.ru

Изучены особенности синтеза и основные свойства фосфоразотсодержащего модификатора на основе эпоксидной смолы, анилина и диметилфосфита. Выявленная высокая коксообразующая способность продукта при термическом воздействии; растворимость и наличие адгезионно-активных аминогрупп позволяют предположить его эффективность в качестве модификатора резин и клеевых композиций.

Ключевые слова: модифицирующая добавка, огнезащитные свойства, эластомерные композиции.

Расширение ассортимента выпускаемых полимеров с новыми свойствами связано с большими затратами, поэтому важным направлением становится модификация специальными добавками уже выпускаемых полимерных материалов, что является экономически целесообразным, так как заметно снижает затраты на производство.

Наиболее перспективной задачей является модификация полимерных композиций соединениями, в которых присутствуют антипирены и адгезионно-активные группы – аминогруппы, галогенсодержащие, гидроксильные и т. п. [1–4]. С позиции современных тенденций развития химической технологии актуальным является разработка таких модификаторов и модификация полимера, которые исключали бы выделение вредных побочных продуктов и протекали при нормальных температурных условиях [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе выполнения экспериментальной работы, были синтезированы фосфоразотсодержащие модификаторы, представляющие собой продукты взаимодействия диметилфосфита

(ДМФ), эпоксидной диановой смолы и анилина в различных массовых соотношениях.

В табл. 1 представлена рецептура разработанных антипиренов.

Таблица 1

**Рецептуры фосфоразотсодержащих
модифицирующих добавок**

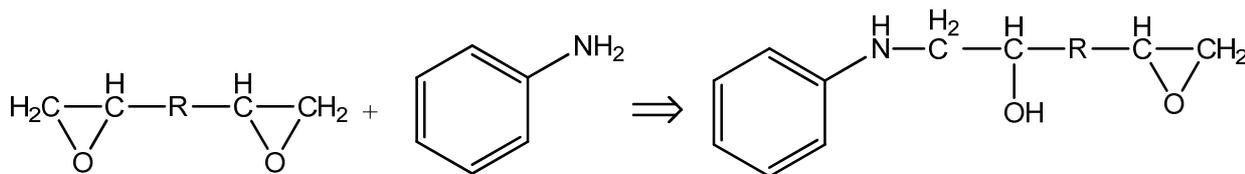
| Наименование компонента | Содержание компонентов, масс.ч. | | | |
|-------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
| | Показатель для композиции | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ЭД-20 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Анилин | 50,0 | 50,0 | 50,0 | 50,0 |
| ДМФ | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 |

Схема взаимодействия компонентов модификатора включает две стадии.

На первой стадии протекает взаимодействие анилина с эпоксидной смолой ЭД–20. В результате происходит присоединение анилина по одной эпокси группе смолы с образованием связи С–ОН. Реакция идет при нормальных условиях [6].

© Каблов В. Ф., Кейбал Н. А., Варфоломеева С. П., Кадыкова О. А., 2017

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



На второй стадии к образовавшемуся промежуточному продукту первой стадии постепенно добавляется рассчитанное количество диметилфосфита. Далее полученные составы интенсивно перемешивались в течение 5 мин и затем подвергались термообработке в течение 5 ч при температуре 100 °С.

В ходе исследований проведена оценка комплекса основных свойств полученных модифицирующих добавок. Данные представлены в табл. 2.

Определение содержания летучих веществ проводили по ГОСТ 22456-77. Водопоглощение модифицирующих добавок оценивалось при температуре (23±2) °С, согласно ГОСТ 15973-82. Метод определения температуры плавления по ГОСТ 21553-76 заключался в измерении температуры, при которой визуально наблюдается момент перехода образца, помещенного в прозрачном капилляре и обогреваемого с регулируемой скоростью, в расплавленное (текучее) состояние. Определение коксового остатка и потери массы при пиролизе проводилось по ГОСТ 16363-98.

Метод определения стойкости модифицирующих добавок к действию химических сред оценивалась по ГОСТ 12020-72 при температуре (23±2) °С.

По данным табл. 2, видно, что с повышением содержания диметилфосфита в составе модификатора уменьшается содержание летучих веществ. При этом наблюдается незначительное повышение температуры плавления.

Таблица 2

Свойства полученных модифицирующих добавок

| Свойства | Показатель для композиции | | | |
|-------------------------------|---------------------------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Водопоглощение, % | 12,9 | 9,64 | 17,9 | 13,3 |
| Содержание летучих веществ, % | 0,6 | 0,27 | 0,21 | 0,15 |
| Температура плавления, °С | 75 | 77 | 77 | 80 |

Проведена оценка растворимости синтезированных модифицирующих добавок в ряде растворителей (табл. 3).

Таблица 3

Данные по оценке растворимости в зависимости от состава фосфоразотсодержащего модификатора и типа растворителя

| Растворитель | Показатель для композиции | | | |
|--------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Толуол | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим |
| Ацетон | растворим | растворим | растворим | растворим |
| Нефрас | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим |

Также были изготовлены образцы модифицирующих добавок с уменьшенным содержанием анилина по рецептурам, представленным в табл. 4.

Для данных образцов были проведены аналогичные испытания по оценке основных свойств (табл. 5).

Из табл. 2 и 5 следует, что полученные образцы обладают более низким содержанием летучих веществ и более высокой температурой плавления.

Таблица 4

Рецептуры фосфоразотсодержащих модифицирующих добавок

| Наименование компонента | Содержание компонентов, масс.ч. | | | | |
|-------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | Показатель для композиции | | | | |
| | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' |
| ЭД-20 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |
| Анилин | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 | 30,0 |
| ДМФ | 10,0 | 20,0 | 30,0 | 40,0 | 50,0 |

Таблица 5

Свойства полученных модифицирующих добавок

| Свойства | Показатель для композиции | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' |
| Водопоглощение, % | 12,0 | 14,5 | 15,9 | 14,0 | 20,0 |
| Содержание летучих веществ, % | 0,0072 | 0,0050 | 0,0035 | 0,0018 | 0,0017 |
| Температура плавления, °С | 83,0 | 85,0 | 85,0 | 89,0 | 91,0 |

Данные по растворимости представлены в табл. 6, из которой следует, что полученные модифицирующие добавки способны к растворению в полярных (кетонах и сложных эфирах)

растворителях. Указанное позволяет предположить возможность их дальнейшего использования в качестве промоторов адгезии эластомерных клеевых составов.

Таблица 6

Данные по оценке растворимости в зависимости от состава фосфоразотсодержащего модификатора и типа растворителя

| Растворитель | Показатель для композиции | | | | |
|--------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1' | 2' | 3' | 4' | 5' |
| Толуол | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим |
| Ацетон | растворим | растворим | растворим | растворим | растворим |
| Этилацетат | растворим | растворим | растворим | не растворим | не растворим |
| Нефрас | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим | не растворим |

Кроме того, проводилась оценка стойкости полученных образцов к термоокислительной

деструкции по величине коксового остатка. Результаты исследования представлены в табл. 7.

Таблица 7

Данные по изменению коксового остатка при пиролизе фосфоразотсодержащих модификаторов в зависимости от времени и температуры

| Показатель для композиции | Температура, °С | | | | | | | | |
|---------------------------|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 300 | | | 400 | | | 500 | | |
| | Время пиролиза, мин | | | | | | | | |
| | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| Коксовый остаток, % | | | | | | | | | |
| 1' | 90,45 | 72,06 | 73,17 | 63,83 | 60,0 | 32,17 | 55,79 | 24,14 | 7,04 |
| 2' | 90,53 | 82,29 | 73,77 | 65,23 | 61,21 | 33,46 | 63,33 | 25,57 | 9,19 |
| 3' | 90,77 | 84,88 | 76,81 | 66,23 | 62,25 | 36,70 | 64,28 | 30,54 | 13,69 |
| 4' | 91,23 | 86,83 | 77,59 | 66,95 | 63,17 | 40,40 | 65,46 | 34,86 | 15,43 |
| 5' | 94,58 | 86,96 | 78,81 | 69,26 | 66,79 | 46,51 | 67,51 | 43,57 | 30,59 |

Исследование особенностей термодеструкции модификаторов при $T=300$ °С показало, что коксовый остаток образцов снижается с увеличением времени незначительно. Тогда как при оценке стойкости к термодеструкции при $T=500$ °С в течение 30 мин разница в величине

коковского остатка варьируется от 7 до 30 % (см. рисунок).

Кроме того, в ходе проведения испытаний с ростом содержания диметилфосфита в композициях наблюдается интенсивное вспучивание образцов.



Фотографии образцов по рецепту № 3' после испытания на термодеструкцию при 500 °С:
1 – 10 мин; 2 – 20 мин; 3 – 30 мин

Как известно, важным показателем для огнетеплозащитных свойств модификатора является его способность к коксообразованию, на которую существенное влияние оказывает количество фосфора в составе модифицирующей добавки, как наиболее эффективного катализатора коксообразования [7–8]. При сочетании в модифицирующих добавках атомов фосфора, бора и азота можно говорить об усилении коксообразующей способности модификатора за счет эффекта синергизма. Установлено, что коэффициент вспучивания при 500 °С составляет 4,0–4,5.

Вывод

В результате исследований был проведен синтез и изучены некоторые свойства модификатора на основе эпоксидной диановой смолы ЭД–20, анилина и диметилфосфита. Выявлены оптимальные рецептуры модифицирующих добавок. Так, установлено, что наиболее оптимальными свойствами характеризуется модификатор, полученный по рецепту 3', обладающий невысокой температурой плавления и достаточно низким содержанием летучих веществ. Указанные характеристики, высокая стойкость к термоокислительной деструкции наравне со способностью к растворению в некоторых органических растворителях, а также наличие реакционноспособных функциональных групп, позволяет прогнозировать его дальнейшее применение в качестве модифицирующих добавок для резин, клеевых составов и защитных покрытий [9].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Праведников, А. Н. Полимерные материалы с пониженной горючестью / А. Н. Праведников. – М.: Химия, 1986. – 280 с.
2. Халтуринский, Н. А. Огнестойкость эпоксидных композиций / Н. А. Халтуринский, Т. В. Попова, А. А. Берлин // Успехи химии. – 1984. – Т. 53. – № 2. – С. 326–346.
3. Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы / Ю. А. Михайлин. – СПб.: Профессия. – 2006. – 624 с.

4. Кочнев, А. М. Модификация полимеров: монография / А. М. Кочнев, С. С. Галибеев. – Казань, 2008. – 533 с.

5. Варфоломеева, С. П. Модификация эластомерных материалов фосфорборазотсодержащим олигомером с целью повышения огнетеплозащитных свойств / С. П. Варфоломеева // XXI Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области (г. Волгоград, 8-11 ноября 2016 г.): тез. докл. / редкол.: А. В. Навроцкий (отв. ред.) [и др.] ; Комитет молодежной политики Волгогр. обл., Совет ректоров вузов Волгогр. обл., ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 20–21.

6. Каблов, В. Ф. Синтез и использование фосфорборазотсодержащих олигомеров для улучшения огнетеплозащитных и адгезионных свойств полимерных материалов / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (164) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 139–148.

7. Каблов, В. Ф. Огнетеплозащитные полимерные материалы с функционально-активными компонентами (часть 1): монография / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, О. М. Новополецова; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – 209 с.

8. Development of Phosphorus_Boron_Nitrogen_Containing Modifier for Elastomeric Compositions / V. F. Kablov, N. A. Keibal, A. E. Mitchenko, Yu. Yu. Emel'yanova, Yu. I. Yumagulova, and S. P. Varfolomeeva // Polymer Science, Series D, 2016, Vol. 9, No. 2, pp. 172–175.

9. Каблов, В. Ф. Применение фосфорборазотсодержащего модификатора в клеевых композициях на основе хлорсодержащих каучуков с целью улучшения адгезионных свойств / В. Ф. Каблов, Н. А. Кейбал, Д. А. Провоторова, А. Е. Митченко // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 7 (164) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2015. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 71–74.

REFERENZES

1. Pravednikov, A.N. Polymeric materials with low combustibility / A.N. Righteous - M.: Chemistry, 1986. - 280 page
2. Khalturinsky, N.A. Fire resistance of epoxy compositions / N.A. Khalturinsky, T.V. Popova, A.A. Berlin // Successes in Chemistry. - 1984. - T.53 - №2. - pages 326-346.
3. Mikhailin, Yu.A. Thermally stable polymers and polymeric materials / Yu.A. Mikhailin. - SPb.: The profession. - 2006. - 624 page
4. Kochnev, A.M. Modification of polymers: monograph / A.M. Kochnev, S.S. Galibeev - Kazan, 2008. - 533 page
5. Development of phosphoroborate-containing modifier for elastomeric compositions / V.F. Kablov, N.A. Keibal, A.E. Mitchenko, Yu.Yu. Yemelyanova, Yu.I. Yumagulova, S.P. Varfolomeeva // Glues. Sealants. Technologies. - 2015. - No. 12. - 3-6 pages
6. Kablov, V.F. Synthesis and use of phosphoroborazole-containing oligomers for improving fireproofing and adhesion properties of polymeric materials / V.F. Kablov, N.A. Keibal // Izvestia VolgGTU. Ser. Chemistry and technology of element-organic monomers and polymeric materials. - Volgograd, 2015. - № 7 (164). - 139-148 pages
7. Fireproof polymer materials with functionally active components (part 1): monograph / V.F. Kablov, N.A. Keibal, O.M. Novopoltseva; VPI (branch) of VolgGTU. - Volgograd, 2016. - 209 page
8. Development of Phosphorus_Boron_Nitrogen_Containing Modifier for Elastomeric Compositions / V. F. Kablov, N. A. Keibal, A. E. Mitchenko, Yu. Yu. Emel'yanova, Yu. I.

Yumagulova, and S. P. Varfolomeeva, Polymer Science, Series D, 2016, Vol. 9, No. 2, pages. 172-175.

9. The use of phosphorborazole-containing modifier in glutinous compositions based on chlorinated rubbers in order to

improve adhesion properties / V.F. Kablov, N.A. Keibal, D.A. Provotorova, A.E. Mitchenko // News of VolgGTU. Ser. Chemistry and technology of element-organic monomers and polymeric materials. - Volgograd, 2015. - № 7 (164). - pages. 71-74.

V. F. Kablov, N. A. Keibal, S. P. Varfolomeeva, O. A. Kadykova

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PROPERTIES OF THE PHOSPHORUS NITROGEN-CONTAINING MODIFIER FOR POLYMERIC MATERIALS

Volzhsky Polytechnical Institute (branch) Volgograd State Technical University

Abstract: The paper deals with the possibility of a synthesis of phosphorus and nitrogen containing modifier and study of its properties. It has been revealed that the obtained product may be used as a modifying additive for improving fire resistant characteristics of elastomeric compositions.

Keywords: a modifying additive, fire resistant properties, elastomeric composition.

УДК 54.052; 678

Фам Ким Дао, В. А. Навроцкий, А. Н. Гайдадин, Д. А. Горковенко

КОАГУЛЯЦИЯ ЛАТЕКСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПОЛИ-N, N'-ДИАЛЛИЛ-N, N'-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ

Волгоградский государственный технический университет

Email: phamkimdao@gmail.com

Исследован процесс выделения каучука из натурального латекса с использованием муравьиной кислоты или поли-N, N'-диаллил-N, N'-диметиламмоний хлорида в качестве коагулянтов.

Ключевые слова: натуральный каучук, коагуляция, полиэлектролит.

Натуральный каучук обычно получают путем коагуляции млечного сока бразильской гевеи, который фактически является натуральным латексом. Этот латекс, кроме полимера, содержит белки и фосфолипиды [1, 2], являющиеся природными стабилизаторами, которые адсорбированы на поверхности частиц латекса. Белки из общего поверхностного слоя составляют 84 %, а фосфолипиды – 16 % [3]. Для сохранения свойств латекса при хранении и транспортировке его дополнительно стабилизируют добавлением аммиака (до pH = 11). Полимер можно выделить разрушением эмульсионной системы путем нагревания, замораживания, центрифугирования или коагуляции электролитами [4].

Самым распространенным способом разрушения эмульсии является коагуляция латексов электролитами. В качестве разрушителей эмульсии используют гликолевую кислоту [5], соли цинка [6], минеральные кислоты [7], а в настоящее время чаще применяют уксусную или муравьиную кислоту [8]. Традиционные способы отличаются эффективностью и относительной экономичностью, но приводят к загрязнению промышленных сточных вод большим количеством кислотно-солевых растворов,

коррозии производственного оборудования, появлению неприятного запаха из-за разложения органических веществ. Эти проблемы значительно влияют, в первую очередь, на здоровье рабочих и окружающую среду. Поэтому поиск технологических решений в процессе выделения натурального каучука из латекса с использованием коагулирующих агентов имеет важное практическое значение.

В последние годы выделение синтетических каучуков из латексов осуществляют с применением полимерных четвертичных солей аммония, например, поли-N,N'-диаллил-N,N'-диметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) [9, 10]. Этот коагулянт применяют для выделения каучуков из бутадиенового [11] и бутадиен-стирольного латекса [12, 13]. Преимуществом является снижение расхода коагулянтов и подкисляющего агента без изменения свойств каучука. Можно предположить, что полимерный коагулянт окажется эффективным для выделения натурального каучука из латекса.

В работе проведен сравнительный анализ коагуляции натурального латекса муравьиной кислотой и ПДАДМАХ с оценкой влияния концентрации дисперсной фазы на полноту выделения НК из латекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследована коагуляция высокоаммиачного натурального латекса (сухой остаток 61,96 % и рН=11). В качестве коагулянтов использовали муравьиную кислоту (85 %) ГОСТ 5848-73 и полиэлектролит водорастворимый катионный марки ВПК-402,ТУ 2227-184-00203312-98, фирмы «Каустик», г. Стерлитамак. Характеристическую вязкость ПДАДМАХ определяли с помощью вискозиметра Оствальда (диаметр капилляра 0,82 мм) в 0,1М растворе NaCl для подавления эффекта полиэлектролитного набухания. Молекулярная масса ПДАДМАХ была рассчитана по уравнению Марка-Хаувинка-Куна ($K=1,12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha=0,82$ [14]) и равна 49 000 ([14])

Для коагуляции натурального латекса в емкость заливали 15 г разбавленного (1:2) латекса, затем вводили необходимое количество муравьиной кислоты или водного раствора ПДАДМАХ с последующим перемешиванием в течение 1 мин. Для исследования влияния температуры на коагуляцию образцы термостатировали при 20 °С, 40 °С и 60 °С. Время коагуляции составляло 6–10 часов. Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума или гравиметрическим методом. Выделенную крошку каучука отделяли от серума, промывали водой и высушивали при температуре 100–110 °С в течение 3,5–4 часа.

Наличие коагулянта в выделенном каучуке определялось по присутствию азота в каучуке. Содержание золы в каучуке устанавливалось согласно ГОСТ 19816.4-91 по методу А. Нали-

чие азота определялось на установке элементного анализа Elementar vario EL.

Очевидно, что присутствие коагулянта в каучуке будет влиять на свойства каучука, в связи с этим в соответствии требованиям ГОСТ TCVN 3769/2004 было проведено определение технических свойств выделенного каучука.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обычно на процесс коагуляции натурального латекса оказывают влияние дозировка коагулянтов, степень разбавления латекса, а также температура процесса. Зависимости выхода каучука от дозировки муравьиной кислоты или ПДАДМАХ при разных температурах представлены на рис. 1. В процессе коагуляции происходит нейтрализация заряда частиц в результате химического взаимодействия катионных коагулянтов с анионами поверхностно-активных веществ, находящихся на поверхности латексных частиц и входящих в адсорбционный белково-фосфолипидный слой. Как показано на рис. 1, выход каучука возрастает при увеличении дозировки коагулянтов, причем при использовании муравьиной кислоты полнота выделения каучука достигается при дозировке 40 кг/т, 30 кг/т и 25 кг/т каучука при 20 °С, 40 °С и 60 °С соответственно (рис. 1, а), при этом кривые $Q = f(P)$ выходят на плато. Это связано со смещением равновесия в реакции диссоциации муравьиной кислоты, что приводит к возрастанию концентрации ионов гидроксония и, как следствие, увеличению эффективности коагулянта.

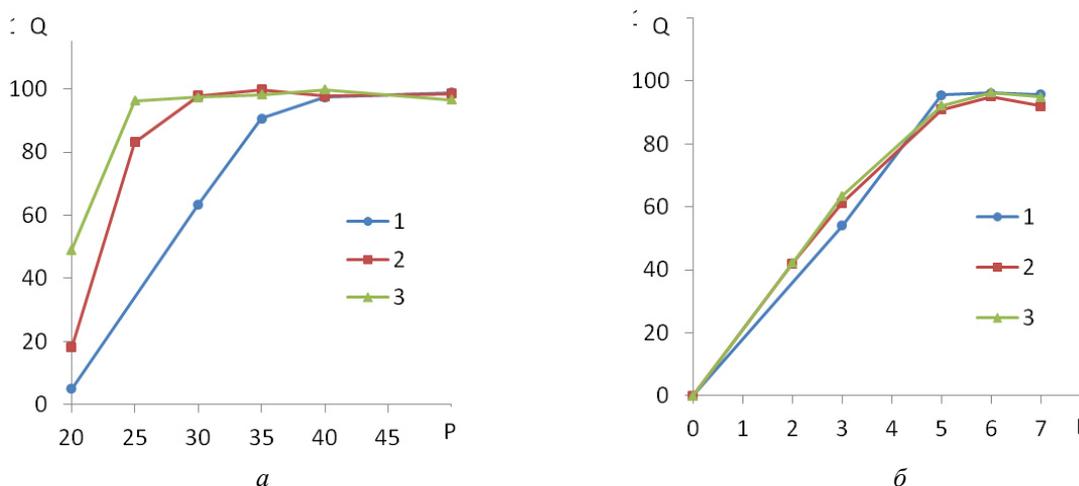


Рис. 1. Зависимость выхода каучука Q (масс. %) от дозировки P (кг/т каучука) муравьиной кислоты (а) и ПДАДМАХ (б): температура: 1 – 20 °С; 2 – 40 °С; 3 – 60 °С

Следует отметить, что при коагуляции латекса полимерным коагулянтом (рис. 1, б) тем-

пература практически не оказывает влияния на выход каучука и полнота его выделения из ла-

текса достигается при дозировке 5 кг/т каучука при 20 °С и 6 кг/т каучука при температуре выше 40 °С. Проведенные эксперименты показали, что при использовании муравьиной кислоты образуется высокоплотный осадок, а в присутствии ПДАДМАХ – рыхлая мелкодисперсная крошка, которая сравнительно легко промывается от примесей.

Таким образом, применение полиэлектролита позволяет значительно снизить расход коагулянта, по сравнению с муравьиной кислотой.

Поскольку выделение каучука из латекса сопряжено с использованием воды, нужно определить оптимальное ее количество, необходимое для промывки образующейся крошки каучука от примесей. Контроль за качеством промывной воды осуществляется по величине рН. Значения рН промывной воды представлены в табл. 1. Известно [15], что в промышленности сточная вода должна иметь рН в пределах 6,0–9,0. Из табл. 1 видно, что количество воды, необходимое для промывания 10 г каучука до требуемого значения рН при использова-

нии полимерного коагулянта в два раза меньше, чем при коагуляции муравьиной кислотой.

Таблица 1

Значения рН промывной воды

| Количество воды для промывки, мл | 0 | 200 | 400 | 600 | 800 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| Муравьиная кислота | 4,95 | 4,56 | 5,13 | 5,85 | 6,26 |
| ПДАДМАХ | 10,3 | 9,82 | 8,12 | 7,14 | 7,01 |

Перед коагуляцией латекс необходимо разбавлять водой примерно до 30 %-ной концентрации, так как при высокой концентрации частиц дисперсной фазы ионы коагулирующего агента неравномерно распределяются в объеме коллоидной системы, следовательно, нейтрализации заряда некоторых частиц не происходит, что снижает выход каучука.

Установлено, что на полноту выделения каучука из латекса влияют степень его разбавления и дозировка полиэлектролита (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации дисперсной фазы и дозировки ПДАДМАХ на выход каучука

| Разбавление латекса, $m_d:m_b^1$ | 2:1 | 1:1 | 3:4 | 1:2 | 1:3 | 1:4 |
|----------------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Концентрация латекса, масс. % | 41,30 | 30,98 | 24,78 | 20,65 | 15,49 | 12,39 |
| Дозировка ПДАДМАХ, кг/т | Выход каучука, % | | | | | |
| 2 | 41,0 | 42,5 | 30,5 | - | 34,0 | 46,0 |
| 3 | 60,5 | 67,0 | 52,0 | 54,0 | 60,0 | 63,5 |
| 5 | 92,0 | 96,5 | 96,0 | 95,5 | 93,5 | 96,0 |
| 7 | 92,0 | 96,5 | 98,5 | 95,5 | 96,5 | 97,0 |
| 9 | 90,0 | 94,0 | 95,5 | 95,5 | 97,0 | 94,0 |
| 11 | 87,5 | 91,0 | 92,0 | 94,0 | 96,0 | 90,5 |
| 13 | 87,0 | 92,0 | 90,0 | 92,0 | 92,5 | 90,0 |

Примечание: ¹ m_d и m_b – масса латекса и воды, соответственно.

Оптимальная дозировка полиэлектролита составляет 5–7 кг/т каучука. При превышении оптимальной дозировки полиэлектролита выход каучука снижается. Это связано с тем, что при повышенных дозировках коагулянта происходит перезарядка системы и коагулянт начинает выполнять функцию стабилизатора [10], поэтому использование полиэлектролита в качестве коагулянта требует соблюдения точных дозировок.

Для повышения точности дозировок целесообразно использовать растворы коагулянтов,

при этом необходимо приготовить раствор такой концентрации, который бы с одной стороны обеспечивал высокую точность дозирования коагулянта, а с другой полноту выделения каучука из латекса.

Эксперимент показал, что при оптимальной дозировке полимерного коагулянта добавка подкисляющего агента (муравьиной кислоты) не повышает выход каучука, однако применение подкисляющего агента позволяет снизить дозировку ПДАДМАХ (табл. 3).

Таблица 3

Выделение каучука из латекса

| Дозировка ПДАДМАХ, кг/т | Оценка полноты коагуляции | Расход подкисляющего агента, кг/т | Выход каучука, % | |
|-------------------------|---------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------|
| | | | До подкисления | После подкисления |
| 2,0 | неполная | 25 | 35,5 | 94,0 |
| 2,5 | неполная | 24 | 45,5 | 95,5 |
| 3,0 | неполная | 20 | 54,0 | 94,5 |
| 3,5 | неполная | 18 | 63,0 | 94,5 |
| 4,0 | неполная | 17 | 70,5 | 94,5 |
| 5,0 | полная | 6,0 | 95,5 | 95,5 |
| 7,0 | полная | 6,0 | 95,5 | 95,5 |

На полноту выделения каучука из латекса оказывает влияние также концентрация водных растворов коагулянтов (рис. 2).

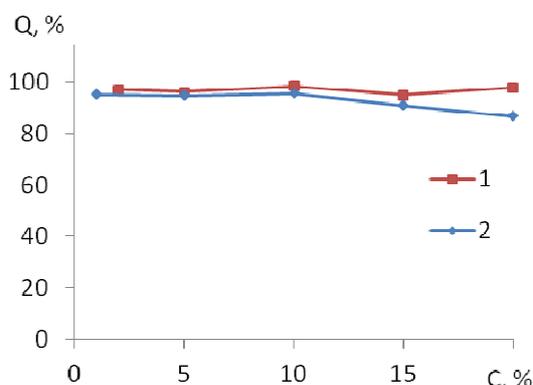


Рис. 2. Зависимость выхода каучука от концентрации водного раствора муравьиной кислоты (1) и ПДАДМАХ (2)

Из рис. 2 видно, что оптимальная и рекомендуемая концентрация водных растворов ПДАДМАХ или муравьиной кислоты составляют не более 5 %.

Установлено, что технические свойства каучука, выделенного из латекса с использованием обоих коагулянтов, соответствуют требованиям ГОСТ TCVN 3769/2004 (табл. 4).

Таблица 4

Технические свойства каучука

| Показатель | Коагулирующий агент | |
|---------------------|---------------------|---------|
| | Муравьиная кислота | ПДАДМАХ |
| Содержание золы, % | 0,11 | 0,17 |
| Содержание азота, % | 0,14 | 0,21 |

Из табл. 4 видно, что содержание азота в выделенном полиэлектролитом каучуке больше, чем при применении муравьиной кислоты. Это свидетельствует о том, что катионактивный по-

лиэлектролит остается в каучуке и взаимодействует с эмульгатором латекса (белково-фосфолипидным слоем) с образованием нерастворимых комплексов, которые захватываются крошкой каучука в момент коагуляции, что приводит к уменьшению загрязненности сточных вод.

Таким образом, проведенное исследование показало, что поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид обладает рядом преимуществ, по сравнению с муравьиной кислотой, связанных со снижением количества промывных вод и коагулянта, что делает его эффективным коагулирующим агентом для выделения натурального каучука из латекса.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Natural Rubber Materials. Volume 1: Blends and IPNs / Thomas Sabu [etc.]. - Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2014.
2. Робертс, А. Натуральный каучук : в 2 ч. Ч. 1–2 / Под ред. А. Робертса; пер. с англ. З. З. Высоцкого. – Москва : Мир, 1990.
3. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles / Kanjanee Nawamawat [etc.]. - Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp., 2011. - P. 157 - 166.
4. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Химия, 1975. – 512 с.
5. Пат. 2321552. США. Latex coagulation / Herbert A. Lubs. - № 328031; заявл. 05.04.1940; публ. 08.06.1943. - 2 с.
6. Пат. 2539911. США. Coagulation of natural rubber latex / Joseph P. Johnson. - № 144851; заявл. 17.02.1950; публ. 31.01.1951. - 2 с.
7. Karunaratne S. W. Coagulation of Natural Rubber Latex With Hydrochloric Acid (HCl) / S.W. Karunaratne, K.A. Piyadasa // Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka. - 1973. - Vol. 50, P. 151 - 156.
8. TCCS 101 : 2015/TĐCNC SVN / Production process of natural rubber SVR 3L, SVR 5. - Ho Chi Minh, 2015. - 23 p.
9. Вережников, В. Н. Перспективы выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами / В. Н. Вережников [и др.]. // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 1997. – Т. 2, вып. 1. – С. 47–52.

10. Мисин, В. М. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными аммонийными солями. Хронология развития работы / В. М. Мисин, С. С. Никулин, К. М. Дюмаев // Вестник казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, вып. 1. – С. 97–109.
11. Никулин, С. С. Выделение эмульсионного полибутиадена из латекса полиэлектролитом ВПК - 402 / С. С. Никулин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 5. – С. 565–569.
12. Никулин, С. С. Влияние дозировки и концентрации полимерного коагулянта на основе полидиметилдиаллил-аммоний хлорида на полноту выделения каучука из латекса / С. С. Никулин [и др.] // Каучук и резина. – 2000. – № 5. – С. 2–4.
13. Вережников, В. Н. Флокулирующая способность поли-N, N²-диметил-N, N²-диаллил-аммоний хлорида различной молекулярной массы / В. Н. Вережников [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, вып. 3. – С. 472–475.
14. Wandrey, Ch. Zur Bestimmung der relativen Molmasse von Poly(dimethyl-diallil-ammoniumchlorid) durch Losungviskosimetrie / Ch. Wandrey, W. Jaeger, G. Reinisch // Acta polymerica. – 1982. – Vol. 33, P. 156–158.
15. TCVN 5945-2005 / Industrial waste water discharge standards // Socialist Republic of Viet Nam, Ministry of Science, Technology and Environment, 2005.

REFERENCES

1. Natural Rubber Materials. Volume 1: Blends and IPNs / Thomas Sabu [etc.]. - Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2014.
2. Roberts, A. Naturalniy kauchuk : v 2 ch. Ch. 1 - 2 / Pod red. A. Roberts; per. s angl. Z.Z. Vysotskogo. - Moskva. : Mir, 1990
3. Surface nanostructure of Hevea brasiliensis natural rubber latex particles / Kanjane Nawamawat [etc.]. - Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp., 2011. - P. 157 - 166.
4. Voyutskiy, S. S. Kurs volloidnoy khimii / S.S. Voyutskiy. - 2-e izd., pererab. i dop. - Moskva : Khimiya, 1975. - 512 s.
5. Pat. 2321552. SShA. Latex coagulation / Herbert A. Lubs. - № 328031; zayavl. 05.04.1940; publ. 08.06.1943. - 2 s.
6. Pat. 2539911. SShA. Soagulation of natural rubber latex / Joseph P. Jonhson. - № 144851; zayavl. 17.02.1950; publ. 31.01.1951. - 2 s.
7. Karunaratne, S. W. Coagulation of Natural Rubber Latex With Hydrochloric Acid (HCl) / S.W. Karunaratne, K.A. Piyadasa // Journal of the Rubber Research Institute of Sri Lanka. - 1973. - Vol. 50, P. 151 - 156.
8. TCCS 101 : 2015/TĐCNCSVN / Production process of natural rubber SVR 3L, SVR 5. - Ho Chi Minh, 2015. - 23 p.
9. Perspektivy vydeleniya sinteticheskikh kauchukov iz lateksov organicheskimi koagulyantami / V.N. Verezhnikov [i dr.]. // Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskie nauki. - 1997. - T. 2, vyp. 1. - S. 47 - 52.
10. Misin, V. M. Koagulyatsiya promyshlennykh emulsionnykh kauchukov v Rossii polimernymi chetvertichnymi ammoniynymi solyami. Khronologiya razvitiya raboty / V.M. Misin, S.S. Nikulin, K.M. Dyumaev // Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. - 2013. - T. 16, vyp. 1. - S. 97 - 109.
11. Vydelenie emulsionnogo polibutadiena iz lateksa polielektrolitom VPK - 402 / S.S. Nikulin [i dr.]. // Zhurnal prikladnoy khimii. - 2000. - T. 73, vyp. 5. - S. 565 - 569.
12. Vliyanie dozirovki i kontsentratsii polimernogo koagulyanta na osnove poldimetildiallilammoniy khlorida na polnotu vydeleniya kauchuka iz lateksa / S.S. Nikulin [i dr.]. // Kauchuk i rezina. - 2000. - №5. - S. 2 - 4.
13. Flokuliruyushchaya sposobnost poli-N, N²-dimetil-N, N²-diallilammoniy khlorida razlichnoy molekulyarnoy massy / V.N. Verezhnikov [i dr.]. // Zhurnal prikladnoy khimii. - 2002. - T. 75, vyp. 3. - S. 472 - 475.
14. Wandrey, Ch. Zur Bestimmung der relativen Molmasse von Poly(dimethyl-diallil-ammoniumchlorid) durch Losungviskosimetrie / Ch. Wandrey, W. Jaeger, G. Reinisch // Acta polymerica. - 1982. - Vol. 33, P. 156 - 158.
15. TCVN 5945-2005 / Industrial waste water discharge standards // Socialist Republic of Viet Nam, Ministry of Science, Technology and Environment, 2005.

Pham Kim Dao, V. A. Navrotsky, A. N. Gaidadin, D. A. Gorkovenko

**NATURAL RUBBER LATEX COAGULATION USING
POLYDIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE**

Volgograd State Technical University

Abstract. Process of coagulation of natural rubber latex with formic acid and poly(diallyldimethylammonium chloride) as coagulants was investigated.

Keywords: natural rubber, coagulation, polyelectrolyte.

УДК 541:64

С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Ю. С. Кусик, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА
ПОЛИФТОРИРОВАННОГО СПИРТА И МОНТМОРИЛЛОНИТА**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: kudashev-sv@yandex.ru

Модификацией монтмориллонита 1,1,11-тригидроперфтор-ундеканолом-1 получен новый композит и исследованы его структурные характеристики методами рентгенодифракционного анализа и электронной микроскопии. Установлено смещение базального рефлекса в область меньших углов и возрастание межслоевого расстояния в композите до 3,10 нм, свидетельствующие об интеркалировании молекул полифторированного спирта в галереи слоистого алюмосиликата.

Ключевые слова: монтмориллонит, полифторированный спирт, модификация, полимеры, композиционные материалы.

Использование композитов полифторированных спиртов $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ со слоистым алюмосиликатом монтмориллонитом (ММТ) открывает новые перспективы для получения фторсодержащих полимерных композиционных материалов благодаря уникальной природе полифторалкильных групп, а также эффекту анизотропии формы частиц нанонаполнителя [1]. Возрастание степени теломеризации спирта с $n = 1$ до $n = 4$ способствует повышению уровня триботехнических характеристик сухих смазочных материалов [2]. Особое значение при этом имеют характер распределения спирта-теломера на поверхности и в галереях ММТ, а также соответствующее значение межслоевого расстояния [3, 4].

Цель работы – получение композита полифторированного спирта-теломера ($n = 5$) с ММТ и исследование его структурно-морфологических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Был использован высокодисперсный Na^+ -ММТ с удельной поверхностью $595 \text{ м}^2/\text{г}$ (по воде) (ТОО «В-Clay», Казахстан) в виде смеси трех основных фракций, % масс.: 50–100 нм – 10, менее 1 мкм – 80, менее 10 мкм – 10.

Для модификации глины использовался 1,1,11-тригидроперфтор-ундеканол-1 (ОАО «ГалоПолимер», г. Пермь, ТУ 2412-001-23184793-99), представляющий собой технологический отход промышленного производства спирта-теломера ($n = 1$). В качестве растворителя применялся изопропиловый спирт квалификации «ХЧ».

Методика эксперимента. Частицы ММТ в количестве 1 г предварительно диспергировали в ультразвуковом поле при частоте 40 кГц в 150 мл изопропилового спирта в течение 1 ч. Далее к дисперсии алюмосиликатных частиц в растворителе добавляли 1 г 1,1,11-тригидроперфторундеканола-1 и продолжали диспергирование еще в течение 30 мин при температуре 80°C . Модифицированную глину промывали изопропиловым спиртом до нулевой концентрации модификатора в растворе. Затем продукт сушили под вакуумом. О количестве поглощенного глиной 1,1,11-тригидроперфторундеканола-1 судили гравиметрическим методом по привесу ММТ и по остатку непрореагировавшего спирта-теломера. Содержание фторсодержащего модификатора в ММТ составило 45,2 % масс.

Исследование структурно-морфологических характеристик образцов проводили методами

рентгенодифракционного анализа (автоматизированный дифрактометр «ДРОН-3», излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и электронной микроскопии (микроскоп «Versa 3D») в ЦКП «ФХМИ» ВолгГТУ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом порошковой дифрактометрии был исследован фазовый состав исходного алюмосиликата. Выявлено, что рентгенограмма ММТ представлена значительным количеством кристаллических фаз (% об.): ММТ – 98,0, гипс – 1,2, кварц и модификации кремнезема – 0,3, кальцит – 0,2, фосфаты – 0,2, полевые шпаты – 0,1.

Накопление полярного полифторированного спирта ($n = 5$) в слоистом алюмосиликате приводит к сдвигу базального рефлекса в область малых углов с характерным возрастанием межслоевого пространства до 3,10 нм (рис. 1). Указанное смещение связано с процессами интеркаляции (проникновения) молекул спирта-теломера в галереи глины ММТ и формированием гидрофобных органоминеральных комплексов.

Дифракционная картина композита полифторированного спирта ($n = 5$) с ММТ на больших углах рассеяния схожа с исследованными ранее органоминеральными комплексами глины со спиртами $n = 1-4$ [2–4] и включает характерную линию с выраженной асимметрией на $23,3^\circ$, соответствующую внутрислоевому упорядочению слоистой алюмосиликатной структуры, а также хорошо разрешенный рефлекс вблизи $2\theta = 21^\circ$. Причем интенсивность данной компоненты напрямую связана с химическим строением спирта-теломера и закономерно возрастает с увеличением длины перфтор-углеродной цепи.

Рассмотренные выше особенности связаны не только с формированием отдельной фазы полифторированным спиртом в кристаллической структуре органоглины, но и тем, что они характеризуются повышенной кислотностью за счет $-I$ -эффекта атомов фтора и способны при повышенных температурах частично вытеснять угольную и поликремниевую кислоты из их солей с образованием полифторалкоксидов металлов, приводя к гидрофобизации ММТ и «закреплению» спиртов-теломеров, как на его поверхности, так и во внутрислоевых галереях, что было показано методами ИК-Фурье спектроскопии и дериватографии [3, 4]. При этом наблюдается типичное изменение морфологии алюмосиликатных пластинок с иммобилизованным на них полифторированным спиртом (рис. 2).

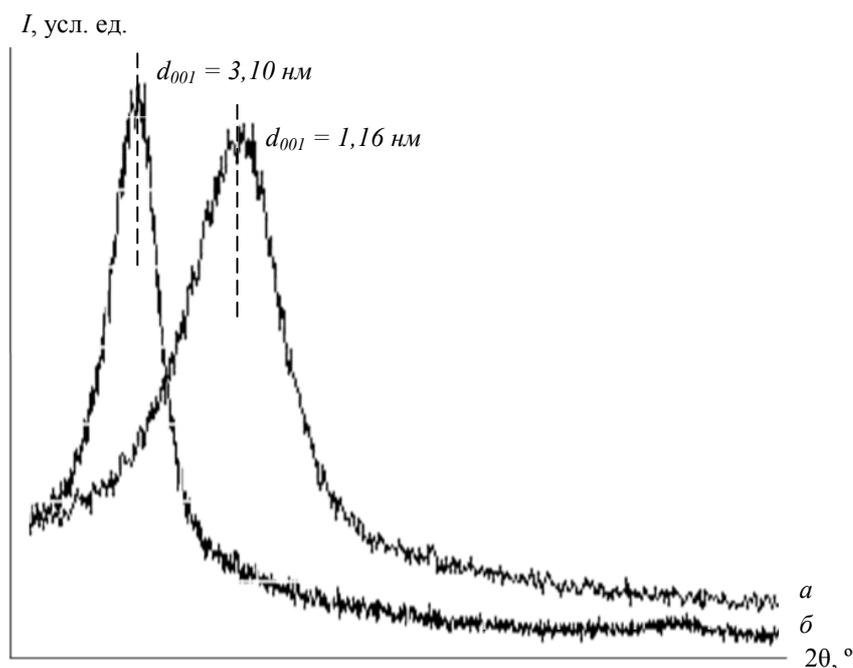


Рис. 1. Дифрактограммы исходного ММТ (а) и его композита с 1,1,11-тригидроперфторундеканолом-1 (б) в области малых углов (0-7°): I – интенсивность, 2θ – угол рассеяния

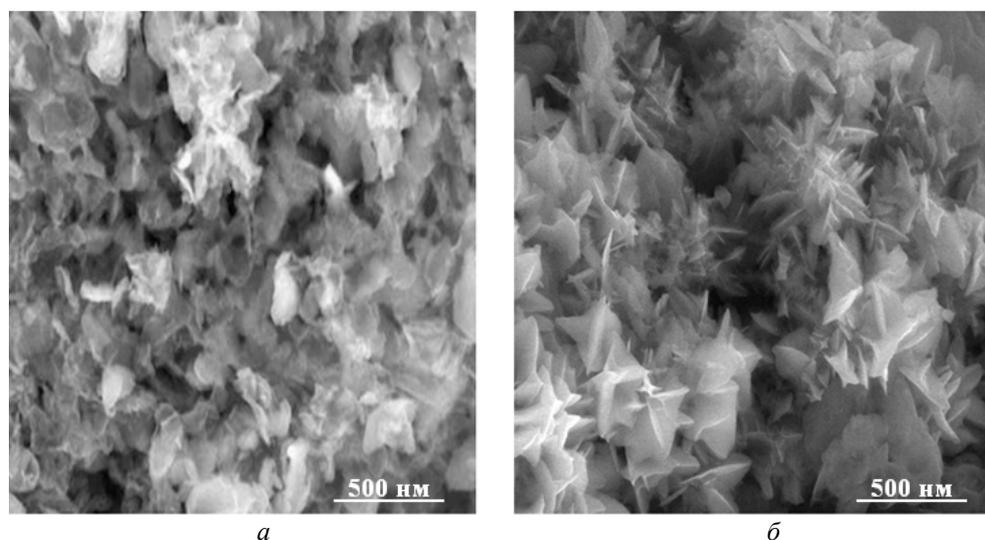


Рис. 2. Электронные микрофотографии исходного ММТ (а) и его композита с 1,1,11-тригидроперфторундеканолом-1 (б)

Таким образом, модификацией ММТ полифторированным спиртом ($n = 5$) получен новый композит. Показано, что наблюдается интеркаляция спирта-теломера во внутрислоевые пространства данного слоистого алюмосиликата и формирование органоминеральных структур, что будет способствовать повышению совместимости данного фторсодержащего наполнителя и полимерной матрицы, а также облегчать формирование композиционных интеркаляционных и эксфолиационных морфологий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Трение и износ фторсодержащих нанокомпозитов полидиенуретан – органо-монтмориллонит / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. В. Нистратов, В. Ф. Желтобрюхов, С. В. Кудашев, О. А. Барковская // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»; вып. 9). – С. 178–182.
2. Особенности использования нанокомпозитов Na^+ -монтмориллонит – полифторированный спирт в качестве антифрикционного твердого смазочного материала / И. А. Новаков, Н. А. Рахимова, А. П. Краснов, В. Ф. Жел-

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

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

4. Модификация монтмориллонита 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1 / С. В. Кудашев, В. Н. Арисова, Т. И. Даниленко, В. Ф. Желтобрюхов, Ю. С. Кусик // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12 (191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов»). – С. 107–111.

REFERENZES

1. Trenie i iznos ftorsoderzhashchih nanokompozitov polidienuretan – organomontmorillonit / I. A. Novakov, N. A. Rahimova, A. V. Nistratov, V. F. Zheltobryuhov,

S. V. Kudashev, O. A. Barkovskaya // Izv. VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU. - Volgograd, 2012. - С. 178-182. – (Ser. «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»); vyp. 9).

2. Osobennosti ispol'zovaniya nanokompozitov Na⁺-montmorillonit – poliflorirovannyj spirt v kachestve antifrikcionnogo tvyordogo smazochnogo materiala / I. A. Novakov, N. A. Rahimova, A. P. Krasnov, V. F. Zheltobryuhov, YA. V. Zubavichus, S. V. Kudashev, O. A. Barkovskaya // Izv. VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 5 / VolgGTU. - Volgograd, 2012. - С. 174-178. – (Ser. «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»); vyp. 9).

3. Rahimova, N. A. Gidrofobizaciya bentonita poliflorirovannyimi spirtami / N. A. Rahimova, S. V. Kudashev // Izv. VolgGTU: mezhvuz. sb. na-uch. st. № 2 / VolgGTU. - Volgograd, 2010. - С. 49-53. – (Ser. «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»); vyp. 7).

4. Modifikaciya montmorillonita 1,1,3-trigidroperftorpropanolom-1 / S. V. Kudashev, V. N. Arisova, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryuhov, YU. S. Kusk // Izv. VolgGTU: mezhvuz. sb. nauch. st. № 12 (191) / VolgGTU. - Volgograd, 2016. - С. 107-111. – (Ser. «Himiya i tekhnologiya ehlementoorganicheskikh monomerov i polimernyh materialov»).

S. V. Kudashev, V. N. Arisova, Yu. S. Kusk, T. I. Danilenko, V. F. Zheltobryukhov

OBTAINING AND STUDY OF THE COMPOSITE STRUCTURE POLYFLUORINATED ALCOHOL AND MONTMORILLONITE

Volgograd State Technical University

Abstract: A new composite has been received via the modification of montmorillonite 1,1,11-trihydroperfluoro-undecanol-1, and its structural characteristics have been investigated by the methods of X-ray diffraction analysis and electron microscopy. It has been set that the basal reflex moved to the area of smaller angles and the interlayer distances in the composite increased to 3,10 nm, indicating the intercalation of polyfluorinated alcohol molecules in the galleries of the layered aluminosilicate.

Keywords: montmorillonite, polyfluorinated alcohol, modification, polymers, composite materials.

УДК 666.97.035 + 547.398.6

Е. В. Дербишер, М. В. Черткова, В. Е. Дербишер, А. И. Долгов

СОПОЛИМЕР ВИНИЛОВОГО СПИРТА И ГИДРАЗИДА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК МОДИФИКАТОР БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: derbisher2@vstu.ru

Исследована возможность применения водорастворимых сополимеров с гидразидными и гидроксильными группами в качестве модифицирующих добавок к цементным композициям для регулирования их свойств. Небольшие количества добавок повышают пластичность, прочность при сжатии, улучшают другие характеристики бетонных смесей как в процессе их приготовления, так и после схватывания.

Ключевые слова: вяжущие, добавки, пластификаторы, водорастворимые полимеры, гидразиды, виниловый спирт, цементные композиции, физико-механические свойства, бетонная смесь.

Гидразиды полимерных карбоновых кислот (ГПКК) [1] остаются перспективными соединениями для изучения и прикладного использования в таких областях, как добавки к цемент-

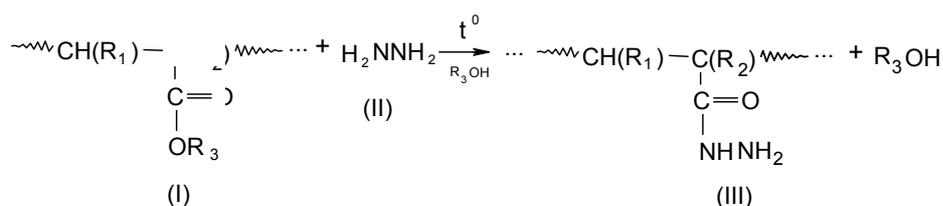
ным композициям, модификаторы волокнистых материалов, резиновых смесей, сорбенты и других [1–4]. Возможная перспективность ГПКК связана с простотой их синтеза (гидразиолиз

сложных эфиров полимерных карбоновых кислот [5,6]) и в большинстве случаев водорастворимостью – не очень частым свойством полимерных объектов.

Отметим, что существуют различные модификации лабораторных методов получения ГПКК. Как известно [7], мономерных гидразидов непредельных карбоновых кислот (акриловой, метакриловой и др.) не существует из-за перегруппировки мономерного непредельного

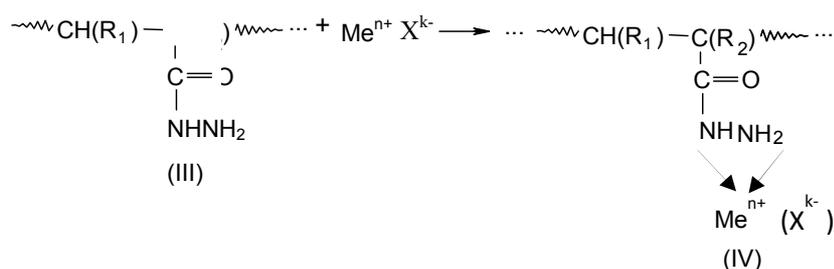
гидразида и, следовательно, невозможностью их полимеризации, поэтому ГПКК до настоящего времени получают только путем полимераналогичных превращений [5, 6].

Общая схема синтеза ГПКК (III) заключается в гидразинолизе высокомолекулярных соединений со сложноэфирной группировкой в боковой цепи (I) при длительном нагревании последних в среде гидразина, гидразингидрата или водно-спиртовой среде:



Для данной работы имеет значение, что эти вещества (III) являются активными комплексообразователями [8]. Схема комплексообразования

с участием гидразидной группировки примерно следующая:

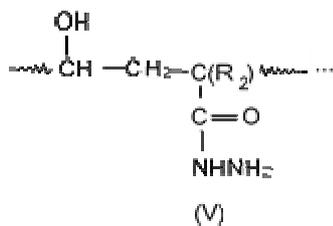


где Me^{n+} – Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} и т. д.;

X^{k-} – соответствующий анион.

Все эти ионы присутствуют в цементных композициях.

В настоящей работе в качестве модифицирующей добавки к цементным композициям использовался водорастворимый сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты (V), имеющий строение:



полученный по методу гидразинолиза, рассмотренному выше и для конкретного продукта (V), описанного в прошлом веке Е. Ф. Панариным с соавторами [9]. Этот сополимер в соответствующих количествах использовался в ка-

честве модифицирующей добавки к цементным композициям. Приготавливалась бетонная смесь стандартного состава, в нее в определенной концентрации вносилась добавка вместе с водой затворения. Вариативный состав представлен в табл. 1.

Развивая исследования, ранее проведенные в области модификации цементных композиций с использованием ГПКК (ближайшее из них [10]), с учетом сказанного выше, нами проведена дополнительная работа по дальнейшему изучению свойств водорастворимых полимерных материалов с гидразидными и гидроксильными группами в качестве добавок при формировании цементных композиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты синтезировали и выделяли растворимую фракцию известным способом [9] и в дальнейшем применяли в качестве добавки к бетонной смеси как самостоятельно, так и не-

посредственно из реакционной массы. В последнем случае одновременно в реакционном объеме могут также присутствовать в незначительных количествах метанол, гидразингидрат, уксусная кислота, вода, исходный сополимер.

Для приготовления бетонной смеси применяли обычную технологию смешения, а добавку вводили в воду затворения. Граничные значения компонентов представлены в табл. 1. Образцы после формования хранили 28 суток в нормально-влажностных условиях.

В данном исследовании использовали портландцемент марки ЦЕМ I 32,5Б производства АО «Себряковцемент», песок речной по ГОСТ 8736-2014 со средним модулем крупности 2,0–2,5, щебень из плотных горных пород по ГОСТ 8267-93 фракции 5-20 мм. Для перемешивания ингредиентов применялся портативный бетоносмеситель РБГ-100. Пропаривание не применялось.

Таблица 1

Граничные значения компонентов

| Компоненты | Содержание компонентов, мас. % |
|---|--------------------------------|
| Цемент | 13–15 |
| Песок | 26–32 |
| Сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты | 0,124–0,160 |
| Щебень | 51–53 |
| Вода | остальное |

Испытания физико-механических свойств вели на кубических образцах 100×100 мм (ГОСТ 30459-96 и ГОСТ10180-2012). Применялись разрушающие испытания.

Кроме исследований прочностных показате-

телей, провели также пробные испытания на стойкость бетонных образцов к действию 10 %-ных растворов уксусной кислоты и едкого натра. Испытания проводили по истечении тридцати суток, а стойкость их определяли по падению прочности при сжатии.

Ниже приведены среднестатистические данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отметим, что нарастание прочности и сама прочность бетона при отсутствии тепловой обработки в необогреваемых условиях, зависит от вида цемента, качества заполнителей, добавок, водоцементного отношения, температурных условий и влажности среды. В рассматриваемом варианте для улучшения характеристик бетона добавкой выступает водорастворимый сополимер винилового спирта и гидразида акриловой кислоты. С учетом ошибки измерения (не более 7 %) и других погрешностей использованной экспериментальной базы, можно заметить, что реология цементных композиций с сополимером выглядит лучше, чем без добавок (см. табл. 3).

Предполагаемый механизм действия сополимера как добавки, скорее всего, заключается в том, что они образуют в порах, капиллярах и на поверхности зерен цемента, песка микроскопическую пленку (кольматирующий эффект), что приводит к эффекту «сетка в сетке». В целом повышается сцепление цементного камня, песка и щебня и, как следствие, усиливается монолитность изделия, повышается прочность и другие показатели.

Приготовлявшиеся составы бетонных смесей приведены в табл. 2, а свойства образцов после нормативной выдержки – в табл. 3.

Таблица 2

Составы бетонных смесей

| Компоненты | № п/п составов | | | | | |
|--|---------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 1* | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | Содержание компонентов, масс. % | | | | | |
| Цемент | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 |
| Песок | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| Щебень | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| Сополимер винилового спирта с гидразидом акриловой кислоты | – | 0,15 | 0,16 | 0,17 | 0,18 | 0,19 |
| Вода | остальное | | | | | |

Примечание: * Состав № 1 представляет собой «холостой опыт» без добавок.

Количество сополимера в бетонной смеси по отношению к другим ингредиентам не вели-

ко, и вписывается в концентрационные границы промышленных добавок. При этом проис-

ходит увеличение пластичности композиций на 20–30 % по сравнению со смесью № 1 (табл. 2), другие проведенные испытания также свидетельствуют о ее эффективности (табл. 3).

Помимо вышесказанного, здесь следует указать на упомянутые комплексобразующие свойства сополимера, которые скорее всего способствуют его более равномерному распределению в объеме бетонной смеси, что воз-

можно сказывается также на некотором снижении разброса результатов.

Из данных табл. 3 следует, что применение низкотемпературных режимов набора прочности при использовании сополимера в качестве модификатора бетонных смесей дает возможность получать бетон с рядовыми параметрами и характеристиками, экономя на тепловой обработке.

Таблица 3

Результаты испытаний образцов бетонных смесей

| Пример № по табл. 2 | Свойства бетонной смеси | | | | | |
|---------------------|-------------------------|---|-------------------|--|--|---|
| | Подвижность, см | Прочность при сжатии после выдержки в течении 28 суток, МПа | Водопоглощение, % | Прочность при сжатии после водопоглощения, МПа | Прочность при сжатии после выдержки в 10 %-ном растворе CH_3COOH , МПа | Прочность при сжатии после выдержки в 10 %-ном растворе NaOH , МПа |
| 1 | 20,9 | 45,0 | 0,29 | 40,0 | 39,0 | 36,1 |
| 2 | 22,3 | 51,3 | 0,27 | 50,1 | 49,0 | 50,0 |
| 3 | 23,1 | 52,0 | 0,20 | 51,8 | 50,1 | 49,0 |
| 4 | 23,1 | 56,8 | 0,26 | 56,6 | 56,0 | 55,2 |
| 5 | 23,8 | 57,0 | 0,23 | 56,9 | 56,3 | 55,9 |
| 6 | 23,0 | 57,0 | 0,25 | 56,3 | 56,3 | 55,4 |

Можно получить 25–35 % от проектной прочности при твердении образцов (кубиков) в нормальных условиях уже через 24 часа после формовки. При низкотемпературных режимах набора прочности с применением в качестве добавки сополимера, в некоторых случаях удавалось сократить тепловую обработку. Выдержка образцов осуществлялась при 35–40 °С в течении 4 ч.

При проведении отдельных испытаний образцов бетона также удавалось через 20 суток после формовки получить от 60 до 80 % от проектных характеристик для различных классов бетона. Однако этот факт требует дополнительных исследований. В целом, замечено, что добавка может приводить к сокращению расхода воды затворения и снижению водоцементного отношения (В/Ц) при сохранении нормативных параметров бетонной смеси.

Данные табл. 3 показывают также некоторое улучшение кислото- и щелочностойкости бетонных образцов для конкретных испытаний, что мы объясняем, упомянутым выше кольматационным эффектом. Нами также замечена возможность снижения расхода цемента (на 5–10 %) при сохранении свойств в пределах ошибки измерения при повышении концентрации сополимера в цементной композиции.

Заключение

Полученные результаты по применению сополимера винилового спирта и гидразида акриловой кислоты в качестве модификатора цементных композиций требуют дальнейшего изучения, так как свойства бетонов сильно зависят от состава, свойств цемента, песка, щебня, условий хранения и т. д. Однако интерес к методам управления свойствами цементных композиций (пластичность, скорость схватывания, химическая стойкость, прочность, долговечность и т. д.) с помощью модифицирующих добавок в условиях отсутствия термической обработки для формирования качественной структуры бетона, в целом, не снижается. Неисследованной также остается область цементных растворов. Поэтому рассмотренный сополимер, с нашей точки зрения, вызывает не только научный, но и практический интерес.

Выражаем благодарность нашим друзьям, стоявшим у истоков этого исследования [11] Мельницкому Григорию Акивовичу (живет в США), Полянскому Эмилю Иосифовичу (живет в Израиле), Каблову Виктору Федоровичу и Пугачёву Владимиру Леонидовичу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

REFERENZES

1. Долгов, А. И. Гидразиды мономерных и полимерных карбоновых кислот: настоящее и перспективы / А. И. Долгов, Е. В. Дербишер, М. С. Данилова, В. Е. Дербишер // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 4 (183) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 131–135.
2. *Derbisher, E. V.* Polymer sorbents with hydrazide moieties for water treatment applications/ E. V. Derbisher, E. N. Ovdienko, V. E. Derbisher // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. – Т. 84. – № 7. – С. 1288–1291.
3. *Дербишер, Е. В.* Тонкая очистка воды с использованием мембран с гидразидными фрагментами / Е. В. Дербишер [и др.] // Вода: химия и экология. – 2013. – № 7 (61). – С. 47–50.
4. *Дербишер, В. Е.* Модификация цементных композиций поликонденсационными производными гидразина / В. Е. Дербишер, Г. А. Мельницкий // Журнал прикладной химии. – 1983. – № 12. – С. 2699–2703.
5. *Черткова, М. В.* Синтез гидразидов полимерных карбоновых кислот / М. В. Черткова, Е. В. Дербишер, В. Е. Дербишер // Современные проблемы науки о полимерах: прогр. и тез. докл. 7-й Санкт-Петербургской конф. молодых ученых, 17-20 октября 2011 г. ; Ин-т высокомолекулярных соединений РАН [и др.]. – СПб., 2011. – С. 23.
6. А. с. 572469 СССР, ОИПОТЗ Способ получения гидразида полиметакриловой кислоты / Вальдман А.И. [и др.]. – 1977, Бюл. № 34, 1 с.
7. Иоффе, Б. В. Химия органических производных гидразина / Б. В. Иоффе, М. А. Кузнецов, А. А. Потехин. – Л.: Химия, 1979. – 224 с.
8. *Толмачев, В. Н.* Исследование комплексных соединений, образуемых гидразидом полиметакриловой кислоты с ионами некоторых металлов / В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская // ВМС. – 1963. – 5А. № 4. – С. 512–518.
9. *Панарин, Е. Ф.* Получение и изучение термореактивных свойств сополимеров винилового спирта и гидразида акриловой кислоты / Е. Ф. Панарин, М. Б. Беров, С. Н. Ушаков // ВМС. – 1966. – 8А. – 37. – С. 1263–1267.
10. Водорастворимые гидразиды полимерных карбоновых кислот – пластификаторы цементных композиций / Е. В. Дербишер, М. С. Данилова, В. Е. Дербишер, А. И. Долгов // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 12(191) / ВолгГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 132–134.
11. А. с. 1054320 СССР, ОИПОТЗ С 04 В 13/24. Бетонная смесь / Дербишер В. Е. [и др.]. – № 3357454; заявл. 17.11.1981; опубл. 15.11.1983, Бюл. № 42. – 3 с.

1. *Dolgov, A.I.* Gidrazidyi monomernyih i polimernyih karbonovyih kislot: nastoyashee i perspektivy / Dolgov A.I., Derbisher E.V., Danilova M.S., Derbisher V.E. // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. 2016. – N4 (183). – С.131-135.
2. *Derbisher, E.V.* Polymer sorbents with hydrazide moieties for water treatment applications/ Derbisher E.V., Ovdienko E.N., Derbisher V.E. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2011. – T84. –N7. – С.1288-1291.
3. *Derbisher, E.V.* Tonkaya ochistka vodyi s ispolzovaniem membran s gidrazidnymi fragmentami /Derbisher E.V. [i dr.] – Voda: himiya i ekologiya. 2013. – N7 (61). – S.47-50.
4. *Derbisher, V.E.* Modifikatsiya tsementnyih kompozitsiy polikondensatsionnyimi proizvodnyimi gidrazina / Derbisher V.E., Melnitskiy G.A.// Zhurnal prikladnoy himii. 1983. N12. – С.2699-2703.
5. *Chertkova, M.V.* Sintez gidrazidov polimernyih karbonovyih kislot / Chertkova M.V., Derbisher E.V., Derbisher V.E. // Sovremennyye problemy nauki o polimerah: progr. i tez. dokl. 7-y Sankt-Peterburgskoy konf. molodyih uchYonyih, 17-20 oktyabrya 2011 g. / In-t vyisokomolekulyarnyih soedineniy RAN [i dr.]. – Spb. 2011. – С. 23.
6. А. с. 572469 SSSR, OIPOTZ Sposob polucheniya gidrazida polimetakrilovoy kislotyi / Valdman A.I. [i dr.]. – 1977, Byul. N 34, 1s.
7. *Ioffe, B. V.* Himiya organicheskikh proizvodnyih gidrazina / Ioffe B. V., Kuznetsov M. A., Potehin A. A. – L.: Himiya, 1979. — 224 s.
8. *Tolmachev, V.N.*, Issledovanie kompleksnyih soedineniy, obrazuemyih gidrazidom polimetakrilovoy kislotyi s ionami nekotoryih metallov/ Tolmachev V.N., Lomako L.A., Gurskaya L.A.// VMS. 1963. – 5A. N 4. – S.512-518.
9. *Panarin, E.F.* Poluchenie i izuchenie termoreaktivnyih svoystv sopolimerov vinilovogo spirta i gidrazida akrilovoy kislotyi / Panarin E.F., Berov M.B., Ushakov S.N. // VMS. – 1966. - 8A. – 37. – S.1263-1267.
10. *Vodorastvorimyye gidrazidyi polimernyih karbonovyih kislot – plastifikatory tsementnyih kompozitsiy / E.V. Derbisher, M.S. Danilova, V.E. Derbisher, A.I. Dolgov // Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tehnikeskogo universiteta. – 2016. – N12(191). –С.132-134.*
11. А. с. 1054320 SSSR, OIPOTZ S 04 B 13/24. Beton-naya smes / V.E. Derbisher [i dr.]. – N3357454; zayavl.17.11.1981; opubl.15.11.1983, Byul. N 42. – 3s.

E. V. Derbisher, M. V. Chertkova, V. E. Derbisher, A. I. Dolgov

**COPOLYMER OF VINYL ALCOHOL AND ACRYLIC
ACID HYDRAZIDE AS A MODIFIER OF CONCRETE MIXTURES**

Volgograd State Technical University

Abstract. The possibility of using water-soluble copolymers with hydrazide and hydroxyl groups as modifying additives to cement compositions for regulating their properties has been investigated. Small amounts of additives increase plasticity, compressive strength, improve other characteristics of concrete mixes both during their preparation and after setting.

Keywords: binders, additives, plasticizers, water-soluble polymers, hydrazides, vinyl alcohol, cement compositions, physical and mechanical properties, concrete mixture.

УДК 544.722.132

*В. В. Климов, С. А. Репин, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков***ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ СОПОЛИМЕРАМИ ФТОРАЛКИЛМЕТАКРИЛАТОВ*****Волгоградский государственный технический университет**

E-mail: bryuzgin_e@mail.ru

В работе предлагается подход для получения устойчивых супергидрофобных полимерных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата и фторалкилметакрилатов на поверхности алюминия. Изучено влияние содержания фтора в боковой цепи фторалкилметакрилата от 3 до 7 атомов на стабильность супергидрофобного состояния к длительным контактам с водными средами в условиях насыщенного пара и устойчивость покрытий к абразивному воздействию.

Ключевые слова: алюминий, полимерные покрытия, сополимеры фторалкилметакрилатов, супергидрофобность, абразивоустойчивость.

С середины 1990-х годов активно развивается область знаний, связанная с управлением лиофильными свойствами поверхности материалов [1, 2]. Особое место занимают предельные состояния смачивания поверхности: супергидрофильность и супергидрофобность, обеспечивающие полное смачивание или несмачивание [3]. Направленная модификация приповерхностного слоя материалов изменяет свойства на границе раздела фаз и позволяет придать материалам антикоррозионные, антиобледенительные, олеофобные и другие эксплуатационные свойства, не изменяя свойств субстрата в целом [4–7].

За последние два десятилетия в научной литературе описано множество методов получения супергидрофобных материалов: фотолитография, плазменная обработка, электроосаждение, осаждение из газовой фазы, коллоидные покрытия, анодное оксидирование [8, 9]. Однако большинство из этих методов требует специального оборудования, модификация сопряжена со сложным технологическим процессом и дорогостоящими реактивами, а конечные материалы могут быть легко подвержены деградации. Стоит отметить, что современные тенденции в области создания подобных материалов в первую очередь нацелены на получение покрытий со стабильными супергидрофобными свойствами с использованием простых и экономически доступных подходов.

В предыдущих работах показана модификация поверхности гладкого и микротекстурированного алюминия сополимерами на основе фторалкил- и алкилметакрилатов для придания

высоко- и супергидрофобных свойств с углами смачивания до 170° [10–12]. Анализ литературы показывает, что гидрофобные свойства модифицированных материалов наиболее часто оценивают изучением динамики угла смачивания в насыщенной атмосфере при взаимодействии капли воды с поверхностью или после погружения образца в воду [13]. Измерение статического угла смачивания и угла скатывания капли воды на поверхности можно считать экспресс-методом оценки супергидрофобного состояния. При переходе к супергидрофобным материалам определяющим фактором является устойчивость супергидрофобного состояния при длительном контакте с водой и водными средами различной кислотности в условиях атмосферы, насыщенной водяными парами. Для подобных покрытий возможен переход в метастабильное состояние с заметным снижением углов смачивания, а в некоторых случаях наблюдается необратимая деградация покрытий [14, 15]. Поскольку обязательным условием достижения супергидрофобности является многоуровневая шероховатость поверхности, то открытым остается вопрос механической устойчивости подобных материалов [16, 17].

Таким образом, целью работы является изучение стабильности супергидрофобных свойств полимерных покрытий на основе фторалкилметакрилатов с небольшим содержанием фтора в элементарном звене на поверхности алюминия при длительном контакте с водными средами различной кислотности, а также устойчивости данных покрытий к абразивному воздействию.

© Климов В. В., Репин С. А., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., Новаков И. А., 2017

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-00717, 16-29-05364 и стипендии Президента РФ молодым ученым СП-1757.2016.1.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалы

В работе использовались следующие материалы и реактивы: алюминий марки А5 в виде прямоугольных пластинок размером 15x10 мм толщиной 0,8 мм; соляная кислота, 38 %; растворители: метилэтилкетон (МЭК), н-гексан, ацетон, деионизированная вода; глицидилметакрилат (ГМА), 97 %; 2,2,2-трифторэтилметакрилат (ТЭМА), 98 %; 1,1,1,3,3,3-гексафторизопропилметакрилат (ГИМА), 99 %; 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГФБМ), 97 %; азобисизобутиронитрил (ДАК), 98 %; фирмы «Aldrich». Глицидилметакрилат перед использованием перегоняли под вакуумом при 50 °С. Шкурка абразивная водостойкая № 1200 (ГОСТ 6456-82).

Предварительная обработка поверхности алюминия

Для придания микротекстуры поверхности алюминия использовали травление соляной кислотой. Образцы алюминия отмывали в воде и метилэтилкетоне в течение 30 минут при 45 °С в ультразвуковой ванне. Оксидную пленку снимали обработкой 1М раствором гидроксида натрия [18]. Травление образцов осуществляли в соляной кислоте с концентрацией 5М. Затем проводили очистку от кислоты и продуктов травления кипячением в деионизированной воде в течение 15 минут. Для закрепления полученной микроструктуры поверхности алюминия образцы помещали в термощкаф на 40 минут при 140 °С.

Синтез статистических сополимеров ГМА и фторалкилметакрилатов и их закрепление на поверхности алюминия проводились по методикам, описанным ранее [12].

Морфологические особенности и химический состав поверхности модифицированных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе «FEI Versa 3D» (США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па с интегрированным энергодисперсионным (ЕДС) микроанализатором EDAX Apollo X.

Для определения контактного угла на поверхности модифицированных образцов использовали прибор фирмы DataPhysics марки OSA 15 EC (Германия). Измерение проводили путем нанесения капель деионизированной воды объемом 5-8 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли

по методу Юнга-Лапласа. Проводили 6-8 измерений на поверхности образцов и вычисляли среднеарифметическое значение контактных углов.

Для определения угла скатывания исследуемую поверхность располагали под определенным углом, начиная с 5 градусов по отношению к горизонту, с шагом в 2 градуса. На каждой величине угла наклона производили постановку не менее 10 капель деионизированной воды объемом 5–8 мкл в разные участки образца. За угол скатывания принимали наименьший угол наклона поверхности, при котором происходит самопроизвольное скатывание всех капель.

Для оценки стабильности супергидрофобного состояния при контакте с водой, необходимо исследовать зависимость угла смачивания от времени контакта между покрытием и каплей. Динамические исследования поведения капель тестового раствора на поверхности модифицированных образцов проводили в стеклянной камере, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проследить изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения угла смачивания проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

Оценку механической устойчивости текстурированной поверхности алюминия с полимерным покрытием проводили методом линейного абразивного воздействия. Механическое воздействие проводили следующим образом: на плоскую поверхность груза закрепляли абразивный материал, помещали груз на исследуемый образец (общее давление составило $P = 0,5$ кПа) с последующим перемещением точки контакта параллельно поверхности с вектором силы, направленной по нормали к поверхности материала с постоянной скоростью (5 мм/с). Перемещения груза производили по одному разу в прямом и обратном направлении, что составляло 1 цикл. Измерение углов смачивания и скатывания проводили с шагом в 5 циклов механического воздействия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Микроструктурирование поверхности алюминия проводили методом кислотного травления. В результате поверхность приобретает

развитую шероховатость на микро- и наноуровнях. Из рис. 1 видно, что образуется комбинация микровыступов и впадин, при этом микроуровневые структуры покрыты наноразмерными образованиями, представляющие ячеистую структуру с толщиной стенки 30–40 нм. Дальнейшая модификация полученных структур сополимерами с низким значением поверх-

ностной энергии позволяет получить покрытия, обладающие супергидрофобными свойствами. Для этого использовали сополимеры фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата, содержащего высокоактивные оксирановые циклы, способные к образованию ковалентной связи с гидроксо-группами на поверхности алюминия [12, 19].

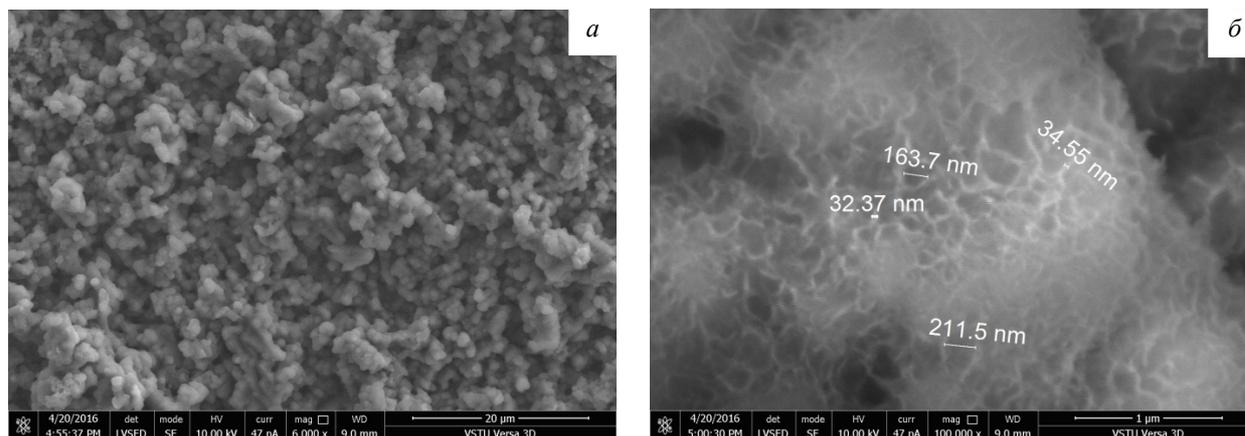


Рис. 1. Изображения СЭМ поверхности алюминия после травления:
а – $\times 6000$; б – $\times 100000$

После каждой стадии модификации изменение химического состава поверхности можно проследить методом микрорентгеноспектрального анализа. Как видно из таблицы, в спектре отсутствуют сигналы от атомов хлора, что свидетельствует о полном удалении продуктов травления. Появление фтора является индикатором закрепления сополимеров на поверхности алюминия, при этом процентное содержание фтора закономерно увеличивается с переходом от 3 к 7 атомам фтора в элементарном звене фторалкилметакрилата.

Химический состав поверхности на различных стадиях модификации

| Образец | Концентрация, ат. масс % | | | |
|--------------------|--------------------------|-------|-------|------|
| | Al | O | C | F |
| Al до травления | 95,77 | 1,95 | 2,27 | - |
| Al после травления | 95,10 | 4,36 | - | - |
| поли-(ТФЭМ-со-ГМА) | 51,81 | 38,43 | 8,59 | 1,17 |
| поли-(ГФИМ-со-ГМА) | 41,02 | 50,21 | 6,61 | 2,16 |
| поли-(ГФБМ-со-ГМА) | 36,34 | 44,38 | 14,50 | 4,77 |

При длительном контакте супергидрофобных поверхностей с водой и агрессивными средами возможно изменение режима смачивания и переход в метастабильное состояние, сопро-

вождающееся резким падением контактных углов. В ряде случаев возможна необратимая деградация полимерных покрытий, связанная с проникновением смачивающей жидкости вглубь шероховатости и гидролизом якорных связей [13, 14].

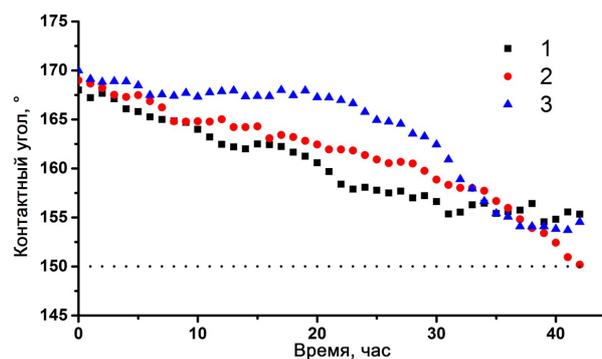


Рис. 2. Зависимость углов смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью алюминия, модифицированного:
1 – поли-(ТФЭМ-со-ГМА); 2 – поли-(ГФИМ-со-ГМА);
3 – поли-(ГФБМ-со-ГМА)

В результате исследования устойчивости супергидрофобных свойств покрытий при длительном контакте капли воды с поверхностью в условиях насыщенного пара (рис. 2) определено, что для всех полимерных покрытий характерно устойчивое супергидрофобное состояние без изменения режима смачивания

с сохранением контактного угла выше 150° более 44 часов контакта. Наиболее стабильными являются покрытия на основе сополимера поли-(ГФБМ-со-ГМА), которые, как видно из рис. 2, практически не изменяют угол смачивания в течение первых суток.

Для изучения стабильности покрытий к контактам с агрессивными средами использовали водные растворы соляной кислоты и натриевой щелочи с pH 4 и 10, соответственно. Как видно из рис. 3, при контакте с тестовыми жидкостями не происходит резкого ухудшения свойств покрытий, углы смачивания изменяются постепенно на протяжении всего времени. Лучшие результаты наблюдаются при использовании

сополимеров с 6 и 7 атомами фтора в элементарном звене, которые сохраняют супергидрофобные свойства более 35 часов непосредственного контакта с кислыми и щелочными средами. Необходимо отметить, что даже после 50 часов контакта капли с полимерными покрытиями отсутствуют признаки коррозионного воздействия сред на поверхность металла: не наблюдается образование пятна контакта и выделение газа, как в процессе травления. Данный эффект обусловлен сохранением гетерогенного режима смачивания, препятствующего проникновению коррозионно-активного раствора вглубь структуры мультимодальной поверхности и взаимодействию металла с агрессивной средой.

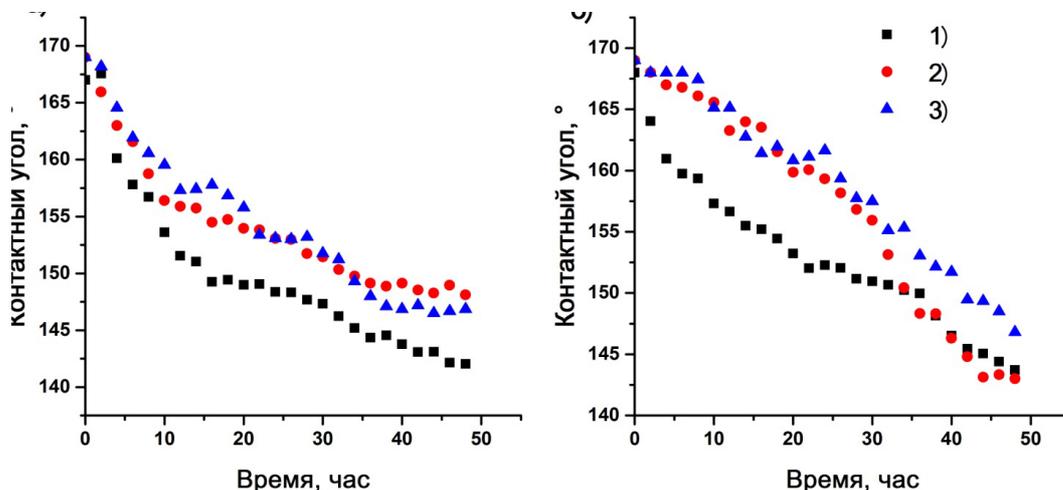


Рис. 3. Зависимость углов смачивания от времени контакта капли раствора HCl с pH 4 (а) и раствора NaOH с pH 10 (б) с поверхностью алюминия, модифицированного:
1 – поли-(ГФЭМ-со-ГМА); 2 – поли-(ГФМ-со-ГМА); 3 – поли-(ГФБМ-со-ГМА)

Как известно, одним из условий для получения супергидрофобных покрытий является создание комбинированной шероховатости, включающей микро- и наноразмерные уровни [3]. Поэтому одним из главных вопросов является устойчивость мультимодальной шероховатости к абразивному воздействию. Механическое воздействие на поверхностный слой модифицированного материала может привести к разрушению мультимодальной структуры поверхности и потере способности к несмачиванию. Методы изучения устойчивости покрытий к механическому воздействию основаны на явлениях трения или скольжения твердого материала по исследуемой поверхности [16]. Данные исследования позволяют охарактеризовать сопротивляемость

покрытия к нагрузкам в процессе эксплуатации.

Исследования покрытий методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показали, что в результате обработки абразивом (рис. 4) мультимодальная шероховатость поверхности сохраняется, однако претерпевает локальные изменения. Как видно из рис. 4, в, г, происходит частичное разрушение микроразмерной шероховатости в точках контакта груза и поверхности образца, сопровождающееся образованием более сглаженных структур. При сравнении с рис. 1 необходимо отметить, что локальные изменения не изменяют общий характер морфологии поверхности, благодаря чему покрытия способны сохранять гидрофобные свойства после абразивного воздействия.

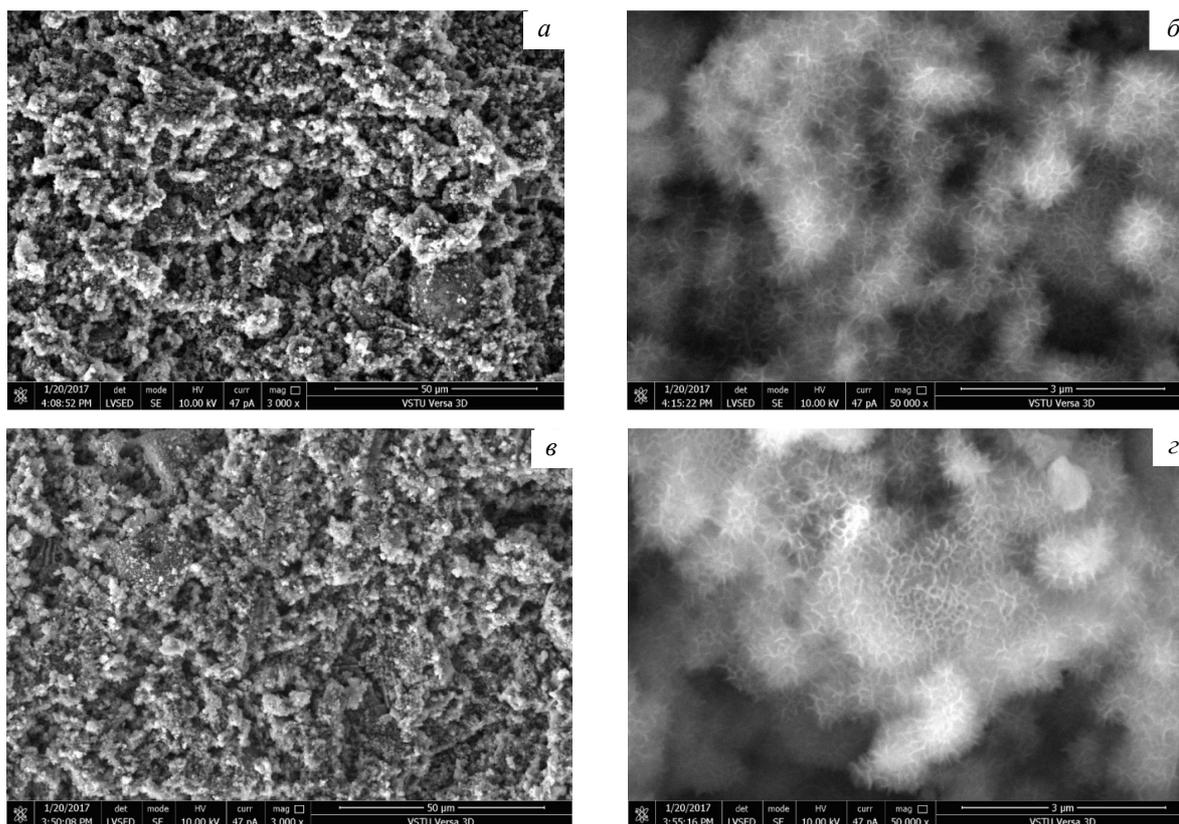


Рис. 4. СЭМ изображения поверхности алюминия, модифицированной поли-(ГФИМ-со-ГМА):
а, б – после 10 циклов абразивной обработки (x3000, x50000); в, г – после 40 циклов (x3000, x50000)

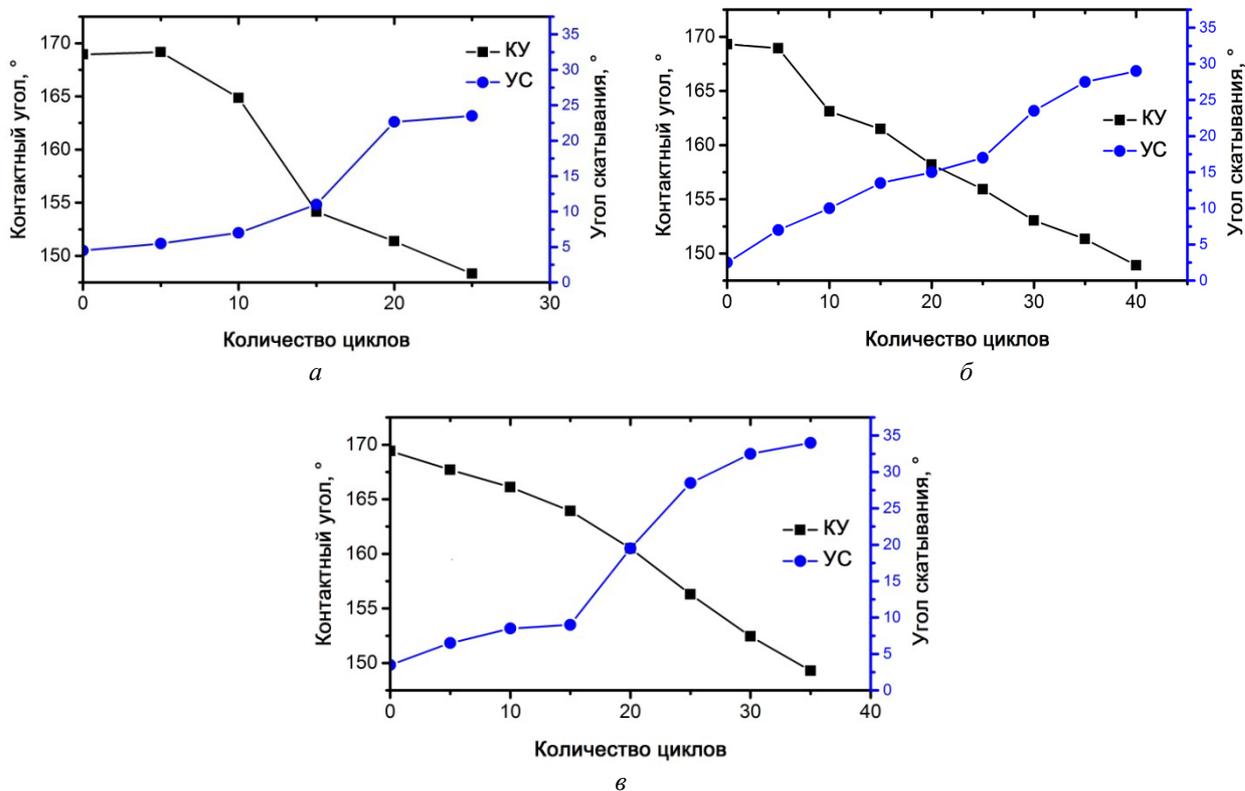


Рис. 5. Зависимость контактных углов (КУ) и углов скатывания (УС) от количества циклов механического воздействия для образцов алюминия, модифицированных:
а – поли-(ГФЭМ-со-ГМА); б – поли-(ГФИМ-со-ГМА); в – поли-(ГФЭМ-со-ГМА)

В результате проведенных исследований смачивания из рис. 5 видно, что алюминий, модифицированный сополимерами на основе фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата, показывает достаточно высокую стабильность супергидрофобного состояния с сохранением контактных углов выше 150° после 25–40 циклов механического воздействия. Наиболее стабильные свойства демонстрируют покрытия на основе поли-(ГФМ-со-ГМА) и поли-(ГФБМ-со-ГМА). В результате абразивного воздействия наряду с уменьшением угла смачивания покрытия повышается угол скатывания, что обусловлено частичным разрушением мультимодальной шероховатости поверхности. Стоит отметить, что модификация текстурированной поверхности алюминия растворами сополимеров фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата позволяет обеспечить проникновение гидрофобизаторов вглубь текстуры. Это в свою очередь позволяет сохранять гидрофобные свойства ввиду перераспределения макромолекул гидрофобизатора на поверхности после механического воздействия. Данное явление является отправной точкой для дальнейших исследований, направленных на получение покрытий, способных к самозалечиванию, обусловленного перемещением гидрофобизатора из глубины шероховатости на поверхность.

Таким образом, предлагаемые сополимеры фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата могут быть использованы для создания эффективных водоотталкивающих покрытий на поверхности текстурированных металлов.

Заключение

Закрепление сополимеров на основе фторалкилметакрилатов и глицидилметакрилата на поверхности текстурированного алюминия позволяет достигнуть супергидрофобного состояния с углами смачивания до 170° . Увеличение содержания фтора от трех до семи атомов в фторалкилметакрилате позволяет повысить стабильность супергидрофобного состояния при непрерывном контакте с водой и водными растворами различной кислотности в условиях насыщенного пара, что обусловлено более высоким содержанием атомов фтора на границе раздела, благодаря объемным 1,1,1,3,3,3-гексафторизопротильному и 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутильному радикалам в боковой цепи. В результате механического воздействия на покрытие происходит локальное изменение текстуры

поверхности, при этом покрытия сохраняют супергидрофобные свойства спустя более 25 циклов механической обработки. Наибольшую устойчивость к абразивному воздействию демонстрируют покрытия на основе сополимеров поли-(ГФМ-со-ГМА) и поли-(ГФБМ-со-ГМА).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure / S. Shibuichi [et al.] // *Journal of Physical Chemistry*, V. 100, № 50, 1996, pp. 19512-19517.
- 2 Ma, M. Superhydrophobic surfaces / M. Ma, R.M. Hill // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, V. 11, № 4, 2006, pp. 193–202.
3. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77(7). – С. 619–638.
4. Influence of hydrophobic and superhydrophobic surfaces on reducing aerodynamic insect residues / K.G. Krishnan [et al.] // *Applied Surface Science*, V. 392, 2017, pp. 723-731.
5. Femtosecond Laser Ablated Durable Superhydrophobic PTFE Films with Penetrating Microholes for Oil/Water Separation: Separating Oil from Water and Corrosive Solutions / J. Yong [et al.] // *Applied Surface Science*, V. 389, 2016, pp. 1148-1155.
6. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion / S. Pan [et al.] // *Applied Surface Science*, V. 389, 2016, pp. 547-553.
7. Superhydrophobic Materials for Biomedical Applications / E. J. Falde [et al.] // *Biomaterials*, V. 104, 2016, pp. 87-103.
8. Synthesis of surface modified SiC superhydrophobic coating on stainless steel surface by thermal plasma evaporation method / R. K. Sahoo [et al.] // *Surface and Coatings Technology*, V. 307, 2016, pp. 476-483.
9. Wen, Q. Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces / Q. Wen, Z. Guo // *Chemistry Letters*, V. 45, № 10, 2016, pp. 1134-1149.
10. Получение высокогидрофобных полимерных покрытий на поверхности алюминия / Климов В. В., Брюзгин Е. В., Дворецкая О. В., Бологова Е. И., Навроцкий А. В., Новаков И. А. // *Известия ВолгГТУ*. – 2013. – №19. – С. 71-77
11. Синтез привитых функциональных полимерных покрытий на поверхности алюминия методами контролируемой радикальной полимеризации / Е. В. Брюзгин, В. В. Климов, С. Д. Зайцев, Д. Е. Николичев, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2014. – № 7. – С. 1610–1614.
12. Сополимеры глицидилметакрилата для получения супергидрофобных покрытий на поверхности алюминия и целлюлозных материалов [Электронный ресурс] / Е. В. Брюзгин, В. В. Климов, Дык Мань Ле, А. В. Навроцкий, И. А. Новаков // *Современные достижения в области создания перспективных неметаллических композиционных материалов и покрытий для авиационной и космической техники* : сб. матер. конф. (г. Москва, 18 дек. 2015 г.) / ФГУП «Всероссийский НИИ авиационных материалов (ФГУП ВИАМ)». – Москва, 2015. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – 15 с
13. Boinovich, L. B. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface / L. B. Boinovich, A.M. Emelyanenko // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – V. 481. – 2015. – Pp. 167–175.

14. Boinovich, L. B. Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties Under Continuous Contact with Water / L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, A. S. Pashinin // ACS Applied Materials & Interfaces, V. 2, № 6, 2010, pp. 1754–1758.
15. Бойнович, Л. Б. Супергидрофобные покрытия — новый класс полифункциональных материалов / Л. Б. Бойнович // Вест. РАН. — 2013. — Т. 83, № 1. — С. 10–22.
16. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies / Z. Jing-Hui [et al.] // Applied Surface Science, V. 392, 2017, pp. 286–296.
17. Tian, X. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications / X. Tian, T. Verho, R. H. A. Ras // Science, V. 352, № 6282, 2016, pp. 142–143.
18. Привитые полиэлектролитные покрытия на поверхности алюминия для регулирования гидрофильных свойств / Е. В. Брюзгин, К. Такахаша, А. В. Навроцкий, Х. Нишиде, И. А. Новаков // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2012. — Т. 48, № 2. — С. 164–170.
19. Minko, S. Responsive Polymer Brushes / S. Minko // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. — 2006. — V. 46. — Pp. 397–420.
8. Synthesis of surface modified SiC superhydrophobic coating on stainless steel surface by thermal plasma evaporation method / R. K. Sahoo [et al.] // Surface and Coatings Technology, V. 307, 2016, pp. 476–483.
9. Wen, Q. Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces / Q. Wen, Z. Guo // Chemistry Letters, V. 45, № 10, 2016, pp. 1134–1149.
10. Poluchenie visokogodrofobnih polymernih pokritii na poverhnosti aluminiya / Klimov V. V., Bryuzgin E. V., Dvoretckaya O. V., Bologova E. I., Navrockiy A. V., Novakov I. A. // Izvestiya VolGTU. — 2013. - №19. — С. 71–77
11. Synthesis of grafted functional polymer coatings on the aluminum surface by the methods of controlled radical polymerization / E. V. Bryuzgin [et al.] // Russian Chemical, V. 63, № 7, 2014, pp. 1610–1614.
12. Sopolimery glicidilmetacrilata dlya polucheniya sup-regidrofobnih pokritii na poverhnosti aluminiya i celulosnih materialov [Electronii resurs] / E. V. Bryuzgin, V. V. Klimov, Dik Man Le, A. V. Navrockiy, I. A. Novakov // Sovremenie dostigneniya v oblasti sozdaniya perspectivnih nemetalicheskikh kompozicionnih materialov I pokritii dlya aviacionnoi I kosmicheskoy tehniki : sb. mater. konf. (g. Moskva, 18 dec. 2015 g.) / FGUP «Vserossiiskiy NII aviacionnih materialov (FGUP VIAM)». - Moskva, 2015. - 1 electron. opt. disk (CD-ROM). - 15 s.
13. Boinovich, L. B. The behaviour of fluoro- and hydrocarbon surfactants used for fabrication of superhydrophobic coatings at solid/water interface / L. B. Boinovich, A.M. Emelyanenko // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 481, 2015, pp. 167–175.
14. Boinovich, L. B. Analysis of Long-Term Durability of Superhydrophobic Properties Under Continuous Contact with Water / L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko, A. S. Pashinin // ACS Applied Materials & Interfaces, V. 2, № 6, 2010, pp. 1754–1758.
15. L. B. Boinovich, “Superhydrophobic coatings as a new class of polyfunctional materials”, Her. Russ. Acad. Sci, 83:1 (2013), 8
16. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: The role of surface modification technologies / Z. Jing-Hui [et al.] // Applied Surface Science, V. 392, 2017, pp. 286–296.
17. Tian, X. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications / X. Tian, T. Verho, R. H. A. Ras // Science, V. 352, № 6282, 2016, pp. 142–143.
18. Grafted polyelectrolyte coatings on aluminum surface for hydrophilic properties control / E.V. Bryuzgin [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. V. 48, № 2, 2012, pp. 164–170.
19. Minko S, Responsive Polymer Brushes / S. Minko // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, V. 46, 2006, pp. 397–420.

REFERENZES

1. Super water-repellent surfaces resulting from fractal structure / S. Shibuichi [et al.] // Journal of Physical Chemistry, V. 100, № 50, 1996, pp. 19512–19517.
2. Ma, M Superhydrophobic surfaces / M. Ma, R.M. Hill // Current Opinion in Colloid & Interface Science, V. 11, № 4, 2006, pp. 193–202.
3. Boinovich, L. B. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications / L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko // RUSS CHEM REV, V. 77, № 7, 2008, pp. 583–600.
4. Influence of hydrophobic and superhydrophobic surfaces on reducing aerodynamic insect residues / K. G. Krishnan [et al.] // Applied Surface Science, V. 392, 2017, pp. 723–731.
5. Femtosecond Laser Ablated Durable Superhydrophobic PTFE Films with Penetrating Microholes for Oil/Water Separation: Separating Oil from Water and Corrosive Solutions / J. Yong [et al.] // Applied Surface Science, V. 389, 2016, pp. 1148–1155.
6. Fabrication of superhydrophobic coating via spraying method and its applications in anti-icing and anti-corrosion / S. Pan [et al.] // Applied Surface Science, V. 389, 2016, pp. 547–553.
7. Superhydrophobic Materials for Biomedical Applications / E. J. Falde [et al.] // Biomaterials, V. 104, 2016, pp. 87–103.

V. V. Klimov, S. A. Repin, E. V. Bryuzgin, A. V. Navrotsky, I. A. Novakov

STABILITY INVESTIGATION OF SUPERHYDROPHOBIC PROPERTIES OF THE ALUMINUM SURFACE MODIFIED BY COPOLYMERS OF FLUOROALKYL METHACRYLATES

Volgograd State Technical University

Abstract. The way for obtaining of stable superhydrophobic polymer coatings based on copolymers of glycidyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates on the aluminum surface was proposed. The influence of fluorine content in the side chain of fluoroalkyl methacrylate from 3 to 7 atoms on the stability of the superhydrophobic state to long-term contacts with aqueous media under saturated vapor conditions and the durability of coatings to abrasive action was studied.

Keywords: aluminum, polymer coatings, copolymers of fluoroalkyl methacrylate, superhydrophobicity, abrasive resistance.

CONTENTS

I. REVIEW

- Kablov V. F.*
DEVELOPMENT AND RESEARCH OF POLYMER MATERIALS
WITH FUNCTIONALLY ACTIVE COMPONENTS..... 7

II. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MONOMERS

- Popov Yu. V., Mokhov V. M., Latyshova S. E., Panov A. O., Davydova T. M.*
THE INFLUENCE OF THE SUPPORT ON CATALYSIS
OF PROCESSES OF DISPROPORTION AND CROSS-COUPLING
OF AMINES BY NICKEL NANOPARTICLES..... 29
- Shishkin V. E., Popov Yu. V., Anishchenko O. V., Shevchenko M. A., Ufimtsev C. V.,
Moroz A. A., Kosheleva I. A.*
C-PHOSPHORYLATED ACETIMIDATES IN THE REACTION
WITH CHLOROTRIMETHYLSILANE..... 34
- Popov Yu. V., Mokhov V. M., Latyshova S. E., Panov A. O., Shirkhanyan P. M.*
REDUCTIVE AMINATION OF NITRILES IN THE PRESENCE
OF ALUMINOSILICATE SUPPORTED NICKEL CATALYST..... 37
- Popov Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shcherbakova K. V., Dontsova A. A.*
GAS-PHASE HYDROGENATION OF ALKENS IN THE PRESENCE
OF NICKEL NANOPARTICLES STABILIZED ON SUPPORT..... 41

III. CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF POLYMERS

- Krotikova O. A., Ozerin A. S., Radchenko Ph. S., Kolotova O. V.*
THE COMPOSITES BASED ON POLYETHYLENEIMINE
AND SILVER IODIDE NANOPARTICLES WITH
ANTIBACTERIAL PROPERTIES..... 45
- Vaniev M. A., Evdoshenko T. N., Sychev N. V., Kharybin N. V.,
Kolesnichenko A. B., Novakov I. A.*
INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SILICONE RUBBERS
OF PEROXIDE AND ADDITIVE VULCANIZATION..... 50
- Vaniev M. A., Evdoshenko T. N., Sychev N. V., Jagupova K. G.,
Kolesnichenko A. B., Novakov I. A.*
INVESTIGATION OF THE EFFECT OF RUBBER TYPE AND CURING
SYSTEM ON HEAT GENERATION AND FATIGUE ENDURANCE
OF RUBBER REPEATED COMPRESSION..... 55
- Kablov V. F., Keibal N. A., Bondarenko S. N., Lilikina S. A.*
DEVELOPMENT OF COATINGS BASED ON EPOXY RESIN
FOR PROTECTION OF METAL CONSTRUCTIONS..... 61
- Kablov V. F., Keibal N. A., Varfolomeeva S. P., Kadykova O. A.*
SYNTHESIS AND RESEARCH OF PROPERTIES OF THE PHOSPHORUS
NITROGEN-CONTAINING MODIFIER FOR POLYMERIC MATERIALS..... 66
- Pham Kim Dao, V. A. Navrotskiy, A. N. Gaidadin, D. A. Gorkovenko*
COAGULATION OF NATURAL RUBBER LATEX
WITH POLY(DIALLYLDIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE)..... 70
- Kudashev S. V., Arisova V. N., Kusik Yu. S., Danilenko T. I., Zheltobryukhov V. F.*
OBTAINING AND STUDY OF THE COMPOSITE STRUCTURE
POLYFLUORINATED ALCOHOL AND MONTMORILLONITE..... 74
- Derbisher E. V., Chertkova M. V., Derbisher V. E., Dolgov A. I.*
COPOLYMER OF VINYL ALCOHOL AND ACRYLIC ACID
HYDRAZIDE AS A MODIFIER OF CONCRETE MIXTURES..... 77
- Klimov V. V., Repin S. A., Bryuzgin E. V., Navrotskiy A. V., Novakov I. A.*
STABILITY INVESTIGATION OF SUPERHYDROPHOBIC
PROPERTIES OF THE ALUMINUM SURFACE MODIFIED
BY COPOLYMERS OF FLUOROALKYL METHACRYLATES..... 82

Редактор
В. В. Свитачева

Компьютерная верстка:
Е. В. Макарова

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77–61113 от 19 марта 2015 г.
Федеральной службы по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Адрес редакции и издателя: 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28.
Волгоградский государственный технический университет (ВолГТУ)
Телефон: гл. редактор – (8442) 24-80-00
E-mail: president@vstu.ru

Темплан 2017 г. Поз. № 13ж. Подписано в печать 28.04.2017 г. Формат 60 x 84 1/8.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 10,69. Уч.-изд. л. 11,74.
Тираж 150 экз. Заказ №
Оригинал-макет и электронная версия подготовлены РИО ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.
Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолГТУ
400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, 28, корп. 7.

В межвузовском сборнике научных статей «ИЗВЕСТИЯ ВОЛГОГРАДСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА», серии «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» публикуются обзоры и статьи, содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований в области химии и технологии элементоорганических и каркасных соединений, а также полимеров и композитов на их основе.

ОСНОВНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЕЙ

Материалы статьи должны предоставляться в двух видах: печатном (А4, 1 экземпляр) и электронном. На электронном носителе название файла должно содержать первые буквы (латинские) фамилии первого автора и цифру, если автор подает более одной статьи.

1. Текст статьи набирается в редакторе Word for Windows: шрифт Times New Roman, размер – 14, интервал – 1,5. Распечатывается статья на белой бумаге (1 экз.). Поля: верхнее – 20 мм, нижнее – 30 мм, левое – 25 мм, правое – 25 мм.

2. Объем обзора – 25–35 страниц; объем статьи – 5–7 страниц, включая таблицы и библиографический список.

3. Схема построения статьи:

индекс УДК (в левом верхнем углу);

инициалы и фамилии авторов; при наличии авторов из нескольких организаций необходимо звездочками указать принадлежность каждого автора;

название статьи (прописными буквами);

наименование организации (или организаций).

E-mail;

краткая аннотация и ключевые слова на русском языке;

текст статьи (желательно придерживаться следующего порядка изложения материала: краткое введение, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение, выводы);

библиографический список;

фамилии авторов, название статьи, название организации, краткая аннотация и ключевые слова – на английском языке.

При наборе использовать только автоматический перенос слов.

4. Таблицы располагаются в тексте статьи по месту и должны иметь порядковый номер (если их больше одной) и название. Сокращение слов в таблицах не допускается.

5. Рисунки располагаются в тексте статьи по месту и выполняются с использованием графических редакторов Excel, Corel Draw и др. Размер рисунка не должен быть более стандартного листа формата А4. Под каждым рисунком должен быть указан его номер (если рисунков более одного) и название рисунка.

6. Библиографический список оформляется в соответствии со следующими правилами:

• *Однотомное издание*

одного–трех авторов

Кокотов, Ю. А. Равновесие и кинетика ионного обмена / Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник. – Л.: Химия, 1970. – 336 с.

Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты (комплекситы) / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.

Ватолин, Н. А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

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*

Луус, Р. А. Исследование оборудования с пневмовакuumным приводом для захвата строительных изделий : дис. ... канд. техн. наук : 05.05.04 : защищена 09.11.82 / Р. А. Луус. – М., 1982. – 212 с.

Махтов, Б. Н. Разработка алгоритмов устройств для распознавания неоднозначных сообщений в системах автоматизированного обучения : автореф. дис. ... д-ра техн. наук / Б. Н. Махтов; ТАСУР. – Томск, 1994. – 24 с.

• *Статьи из журнала*

одного–трех авторов

Смагунова, А. Н. Способы оценки правильности результатов анализа / А. Н. Смагунова // Журнал аналитической химии. – 1997. – Т. 52, № 10. – С. 1022-1029.

Тюренков, И. Н. Синтез и фармакологическая активность оксипроизводственных алкилфосфоновых кислот / И. Н. Тюренков, А. К. Брель, Г. В. Стрельцов // Химико-фармацевтический журнал. – 1988. – № 2. – С. 170-174.

более 4-х авторов

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова [и др.] // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

или:

Микрокалориметрическое исследование сорбции ионов меди (II) фосфорсодержащими ионитами / В. Д. Копылова, А. И. Вальдман, Э. Т. Бойко, В. А. Сидоров // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56, № 4. – С. 899-902.

Определение полиароматических 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*

Авдонькин, Ф. Н. Активизация самостоятельной работы студентов / Ф. Н. Авдонькин // Методы совершенствования учебно-воспитательного процесса в вузе : межвуз. сб. науч. тр. / ВолгГТУ. – Волгоград, 1984. – С. 3-5.

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак [и др.] // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. ст. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

или:

Фосфорилирование амбифункциональных тиазолидонов в твердой фазе / А. И. Гинак, Д. В. Буровик, Е. Б. Аронова, М. В. Рутто // Известия ВолгГТУ : межвуз. сб. науч. тр. № 5 / ВолгГТУ. – Волгоград, 2012. – (Серия «Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов» ; вып. 9). – С. 59–61.

• *Статья из коллективного сборника*

Лазарев, В. Н. Византийская живопись XIVвека / В. Н. Лазарев // Живопись, скульптура, графика, архитектура: сб. ст. – М., 1969. – С. 62-67.

• *Глава из сборника*

Ремизов, К. С. Нормирование труда / К. С. Ремизов, В. Х. Гурьянов, И. А. Поляков // Справочник экономиста по труду. – 5-е изд., доп. и перераб. – М., 1992. – Гл. 1. – С. 5-58.

• *Нормативно-технические и технические документы:*

стандарты

ГОСТ 7.1-84. Библиографическое описание документа: общие требования и правила составления. – Взамен ГОСТ 7.40-82. – М., 1984. – 64 с.

патентные документы

А. с. 1681805 СССР, МКИ А 01 N 1/00. Раствор для фиксации биологических объектов / А. К. Брель [и др.]. – № 4704448; заявл. 14. 06.89; опубл. 30.03.90, Бюл. № 1. – 2 с.

Пат. 2095779 РФ, МПК С 07 J 1/10. Способ определения неионогенных ПАВ / В. М. Островская. – Заявл. 15.03.2003; опубл. 20.05.2004, Бюл. № 3.

• *Депонированные научные работы*

Панов, В. Ф. Модели частиц в сильной гравитации / В. Ф. Панов; Ред. журн. "Известия вузов. Физика". – Томск, 1982. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ 27.05. 82, № 2641.

• *Отчет о научно-исследовательской работе*

Разработка контролирующих устройств : отчет о НИР / Томский ин-т АСУ и радиоэлектроники ; науч. рук. Ю. П. Шевелев. – Томск, 1989. – 280 с. – № ГР 01880062824. – Инв. № 02800062638.

Фамилии авторов, полное название книг и журналов приводятся на языке оригинала.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

7. Статья должна быть подписана всеми авторами.

8. К статье должны быть приложены:

сведения об авторах (имя, отчество, фамилия, ученая степень, звание, домашний адрес, номер телефона домашний и служебный, E-mail);
экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати.

9. Плата с аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

Материалы направлять ответственному секретарю сборника по адресу:

400131, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Аналитической, физической химии и физико-химии полимеров»
и по e-mail: phanchem@vstu.ru.

Контактный телефон: (8442) 23-81-25.