

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 6

Москва
2024

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXVIII,
№ 6 (285). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 164 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2024», XXXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Химическая технология полимерных материалов

Акар Каунг Мьинт, Родников Д.Т., Горбунова А.О., Курова Н.В., Малявина Я.М., Силаева А.А. Исследование стабильности водных систем на основе блокированных изоцианатов для применения в катафорезных покрытиях	8
Воронцов М.А., Рыбьян А.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. Органопроизводные циклотрифосфазенов на основе сложных эфиров аминокислот	11
Герасимова К.Д., Олихова Ю.В., Зенкин Н.Р., Волков В.В., Костромина Н.В. Влияние волластонита на свойства полимерно-битумного вяжущего	15
Головатенко М.В., Чалая Н.М., Цапенко И.Н., Савантеева В.Е., Бородин Е.К. Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором	19
Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Краснов К.В. Исследование свойств смесей отходов термопластов	22
Ефремова А.А., Сергеева А.М., Чалая Н.М., Лобанов В.Н., Цапенко И.Н. Изучение свойств пленочного материала на основе полифениленсульфида для многослойных конструкций в воздухоплавательной технике.....	26
Калинина Н.К., Прохорова Е.В., Столяров В.Д., Костромина Н.В., Давидьянц Н.Г. Композиционные защитные покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена и портландцемента	29
Карпова Е.А., Сысоев А.А., Железцова П.С., Солдатов М.А. Изучение гелеобразования гексахлорциклотрифосфазена и пиперазина при различных соотношениях мономеров	33
Киричевская М.А., Бредов Н.С. Исследование химического строения комплексов редкоземельных металлов с 2-этилгексилоксипроизводными дифосфониламинов методом ³¹P ЯМР-спектроскопии	38
Коростелева Д.А., Кордюкова А.П., Серегина Т.С., Костандян Е.С., Мясникова М.Е., Сульповар М.Л., Ершова М.Д., Сатаева А.Р., Кривобородов Е.Г., Ванюшенкова А.А., Беляева А.А., Малашичева А.Б., Дятлов В.А. Анионная полимеризация этил-2-цианоакрилата, инициированная полисахаридами	41
Костандян Е.С., Будушина Е.М., Тимофеева А.А., Сульповар М.Л., Кривобородов Е.Г., Дятлов В.А. Синтез сшитых гелевых наночастиц гиалуроновой кислоты для применения в трансдемальных системах доставки физиологически-активных соединений	44
Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Давидьянц Н.Г., Ковалев М.В., Олихова Ю.В. Влияние температуры формования на адгезионные свойства арамидно-эпоксидных пластиков.....	47

Малаховский С.С., Тсиаккури К.С., Тямина В.В., Харисова К.И., Четверова Ю.М., Костромина Н.В.	
Влияние ультрафиолетового облучения на свойства эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновым модификатором	50
Мустафина А.Р., Нестерова А.Г., Руденко Ю.Г., Сурков И.В., Федякова Н.В., Чапала П.П.	
Синтез воск-модифицированного олигоуретанакрилата для применения в выжигаемых материалах.....	53
Павлов А.В., Хакимова А.И., Федякова Н.В., Зеленская А.Д.	
Неорганические пигменты в рецептурах антиобледенительных полиуретановых лакокрасочных материалов.....	57
Павлов Д.П., Серенко О.А., Гончарук Г.П., Шишкинская В.А.	
Исследование свойств высоконаполненных резинопластов на основе смеси полиэтиленов высокой и низкой плотности.....	60
Паращенко Н.М., Лыженков З.А., Матвеев В.С., Тупиков А.С.	
Исследование процесса покрытия неорганического носителя расплавленным металлическим натрием с целью применения в синтезе полидиметилсилана	63
Пашева Е.Ю., Ключенко М.А., Анафина Н.М., Тихонов Д.А., Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В.	
Синтез эпоксиарилоксифосфазенов пониженной функциональности.....	66
Плешкевич Д.В., Пальникова В.А., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С.	
Влияние малых добавок диглицидилового эфира диэтиленгликоля на свойства акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера	71
Полунин С.В., Власов В.С., Атамас К.А., Константинова Д.А., Коршунова П.А.	
Влияние пропиленкарбоната на прочность эпоксидного полимера	76
Сатаева А.Р., Ершова М.Д., Кутнер М.С., Коростелева Д.А., Сульповар М.Л., Бергман Ю.Э., Дятлов В.А.	
Гель на основе ксантановой камеди для восстановления десен при лечении пародонтита.....	79
Старостенков А.С., Левочкина А.А., Апанович Н.А., Сторожилов В.Е.	
Исследование влияния углеродных нанотрубок на огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия.....	82
Феткуллин И.Х., Немочкин М.Ю., Романов А.А., Костромина Н.В., Олихова Ю.В.	
Исследование устойчивости полимерно-битумного вяжущего к процессам деструкции .	85
Четверова Ю.М., Тсиаккури К.С., Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В.	
Физико-механические свойства связующего на основе ЭД-20 и эпоксифосфазена	88
Чижменко М.О., Нестерова А.Г.	
Влияние пропеллентов и функциональных добавок на коагуляцию водных дисперсий, упакованных в аэрозольный баллон.....	91

Щепелев А.А., Бородин Е.К., Чалая Н.М., Каракашьян З.З., Мараховский К.М., Цапенко И.Н. Исследование газопроницаемости термостойких плёнок для воздухоплавательной техники.....	95
Тарасова Н.П., Соболев П.С., Занин А.А., Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г. Обратная вулканизация серы с лимоненом под действием пучка ускоренных электронов	99
Всероссийская школа по наноматериалам и нанотехнологии	
Агамова Д.Д., Терехова А.С., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю. Влияние глицерризиновой кислоты на дисперсность и устойчивость твердых липидных наночастиц стеариновой кислоты	103
Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Абдурахмонов Ш.Э. Высококоэрцитивный наноструктурированный сплав Nd-Fe-B различного стехиометрического состава	106
Степанова У.А., Авакян М.Т., Мурадова А.Г. Получение органо-неорганических перовскитных нанокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и исследование их свойств.....	109
Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г. Химический синтез наночастиц оксида самария	111
Газимзянов Р.И., Сударев А.В., Мурашова Н.М. Использование микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол – капроновая кислота – керосин – вода для переработки медь–содержащих гальванических шламов	114
Загоскин П.С., Никулин К.А., Королёва М.Ю. Сорбция нефтяных эмульсий высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами Fe_3O_4	117
Зощик М.М., Пономарева Е.М., Мурашова Н.М. Влияние биологически активных веществ на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь – масел – вода.....	120
Казьмина В.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Лиофилизация наноструктурированных липидных частиц с олеиновой кислотой и парафином	123
Барина Д.Д., Башлаев Л.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Свойства покрытия стекла материалом межфазных образований в гетерогенных жидкостных системах с органическими кислотами	126
Мищенко Е.В., Кочемасов Ф.С., Королёва М.Ю. Изучение стабильности твёрдых липидных наночастиц из абрикосового и соевого восков	130

Лебедева А.Н., Калиниченко А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, парафином и атаксантином	133
Некрасов В.М., Степанова У.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Получение пигментов на основе фотонных коллоидных структур полистирола с красителем кислотным черным С.....	136
Никулин К.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю. Вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего магнитные наночастицы Fe₃O₄	139
Савин А.Д., Загоскин П.С., Королёва М.Ю. Влияние вязкости водонефтяных эмульсий на сорбционные характеристики высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разным размером пор	142
Сафронова М.А., Куликова А.А., Мурашова Н.М. Жидкие кристаллы лецитина с наночастицами оксидов меди (II) и цинка	145
Стещенко А.А., Мамошин О.А., Мурашова Н.М. Влияние температуры на процесс полирования меди с помощью обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол – керосин – воды.....	148
Тимофеева Е.Е., Павлова А.С., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю. Агрегативная устойчивость наноэмульсий из масел кедра и виноградной косточки.....	151
Черякова Е.И., Петрушина В.А., Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М. Обратные микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота-смесь масел – вода как носители биологически активных веществ с антиоксидантным действием	154
Шарапова Е.К., Мурашова Н.М. Экстрагент – содержащие микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия для выщелачивания цветных металлов из рудного сырья	157
Янатьева А.М., Курчатова Т.В., Ягутян М.С., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю. Влияние наночастиц Al₂O₃ на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий на основе стирола и дивинилбензола	160

Химическая технология полимерных материалов

УДК 667.621.264

Акар Каунг Мьинт, Родников Д.Т., Горбунова А.О., Курова Н.В., Малявина Я.М., Силаева А.А.

Исследование стабильности водных систем на основе блокированных изоцианатов для применения в катафорезных покрытиях

Акар Каунг Мьинт – аспирант 2 года обучения кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Родников Даниил Тимурович – магистрант 1 курса кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Горбунова Анна Олеговна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Курова Нина Вадимовна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Малявина Яна Максимовна – ассистент кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Силаева Анна Александровна – к.т.н., старший преподаватель кафедры технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий, silaeva.a.a@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Проведены исследования стабильности водных эмульсий на основе различных блокированных полиизоцианатов. Установлено влияние pH, введения нейтрализующих агентов и технологии получения на свойства систем. По значениям ζ -потенциала и размерам капель эмульсии было установлено, что наибольшая стабильность наблюдается при пониженных значениях pH.

Ключевые слова: блокированный изоцианат, катодное электроосаждение, стабильность эмульсий, ζ -потенциал.

Study of the stability of aqueous systems based on blocked isocyanates for use in cathaphoretic coatings

Akar Kaung M'int, Rodnikov D.T., Gorbunova A.O., Kurova N.V., Malyavina Y.M., Silaeva A.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The stability of aqueous emulsions based on different blocked polyisocyanates was investigated. The influence of pH, introduction of neutralising agents and production technology on the properties of the systems was evaluated. According to the values of ζ -potential and emulsion droplet size, it was found that the greatest stability is observed at lower pH values.

Key words: blocked isocyanate, cathodic electrodeposition, emulsion stability, ζ -potential.

Введение

Катодное электроосаждение – один из перспективных методов нанесения лакокрасочных материалов на токопроводящие подложки. Благодаря экологичности, возможности окраски объектов любых конфигураций и другим достоинствам, этот метод распространен повсеместно. Наибольшее применение он нашел в области окраски автомобилей [1]. В ходе нанесения на водоразбавляемые системы на основе полиэлектролитов накладывается электрический ток и на катоде, которым является окрашиваемое изделие, происходит осаждение олигомеров за счет потери их растворимости. Типовые реакции показаны на схеме 1.

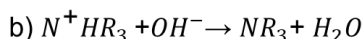
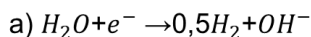


Схема 1. Реакции на катоде: а) электролиз воды, б) осаждение аминоксодержащего олигомера

Для формирования трехмерной сшитой сетки при отверждении покрытия, в них, получаемых методом электроосаждения, используют олигомеры, отверждаемые изоцианатами. В качестве полимерной основы можно использовать полиакрилаты, полученные из различных производных акриловой и

метакриловой кислот. Благодаря применению различных гидроксилсодержащих мономеров, становится возможно использовать изоцианатные отвердители для получения атмосферостойких покрытий. Для получения грунтовок с высокими защитными свойствами в качестве гидроксилсодержащих олигомеров используют эпоксиаминные аддукты. Для отверждения таких олигомеров изоцианатами необходимо провести их предварительную блокировку [2]. Для таких материалов критически важной является стабильность получаемых эмульсий, поскольку в ходе нанесения происходит неравномерное изменение pH рабочего раствора и его температуры.

Целью настоящего исследования являлась оценка стабильности эмульсий на основе полученных блокированных изоцианатов и гидроксилсодержащих олигомеров, а также определение оптимальных параметров эмульсий.

Объекты и методы исследований

Для получения блокированных изоцианатов были выбраны ароматический и циклический продукты: в качестве ароматического полиизоцианата было использовано производное толуилиенизоцианата (ТДИ) и триметилолпропана, в качестве циклического

изоцианата был использован изофорондиизоцианат. В качестве блокирующих агентов были выбраны бутанол и диметилэтанолламин (ДМЭА). Использование аминспирта с азотом в третичном положении обусловлено его возможностью образовывать четвертичные аммонийные соли, что должно улучшить стабильность заблокированного изоцианата в водной эмульсии [3].

Синтезы проводили в атмосфере инертного газа при температуре 70 °С в течение 1,5 ч. В полученные продукты вводили до 25 масс. % соразворителя – бутилгликоля. Бутилгликоль в таких системах также играет роль коалесцента. В качестве олигомеров полиолов использовали синтезированные эпоксиаминные аддукты [4]. Блокированные изоцианаты способны к разбавлению водой после нейтрализации. В качестве нейтрализующих агентов использовали слабые органические кислоты: молочную, уксусную и сульфаминовую. Термоотверждение покрытий на основе полученных олигомеров и заблокированных изоцианатах проводили при температуре 200 °С.

Контроль полноты блокировки проводили с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры получали с использованием спектрометра ИК-Фурье Nicolet 380 Thermo Scientific. Для прогнозирования стабильности опирались на значения ζ -потенциала, который определяли с помощью анализатора Zetasizer Wave II. Распределение частиц по размеру определяли методом динамического светорассеяния на приборе Photocor Complex на малых углах (90°).

Обсуждение результатов

Стабильность эмульсий определяется различными факторами, в том числе рН среды, концентрацией и химической природой компонентов системы. В исследуемых системах также значительное влияние имеет и активность кислоты-нейтрализатора. Также в композициях для электроосаждения большой вклад в достижении высокой стабильности играет способ получения эмульсий, а именно порядок смешения олигомера с отвердителем и последующей нейтрализации. Критическим аспектом в получении стабильной водной системы является полнота блокировки полиизоцианатов. Изоцианатная группа является высокоактивной и при неполной блокировке быстро вступает в реакцию с водой, что недопустимо в рассматриваемых системах. На рис.1 приведен ИК-спектр заблокированного изоцианата.

В образце присутствуют уретановые группы, что соответствует колебаниям в диапазоне 1690-1710 см^{-1} . Также наблюдается наличие NH_2 -групп, так как есть колебания в диапазоне 3400-3200 см^{-1} . Это подтверждает вывод, что происходит присоединение бутанола и ДМЭА по свободным изоцианатным группам к изоцианату и протекание процесса блокировки происходит практически полностью, так как отсутствуют пики в диапазоне 2275-2240 см^{-1} . Для заблокированного изофорондиизоцианата также были получены ИК-спектры, на которых полностью

отсутствуют пики, соответствующие колебаниям изоцианатной группы.

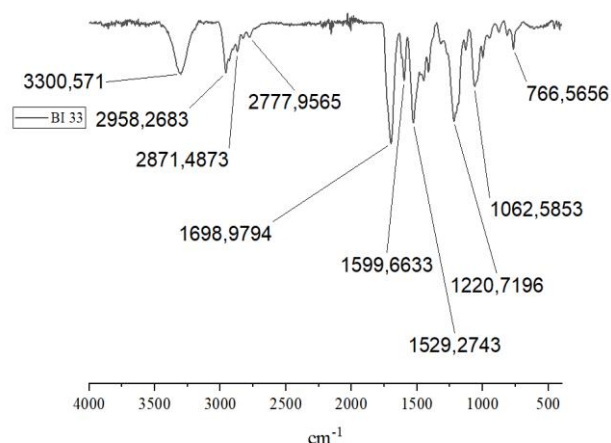


Рис.1. ИК-спектры заблокированного изоцианата на основе ТДИ и триметилпропана

По значению ζ -патенциала можно произвести прогнозирование стабильности коллоидных систем: при низких значениях этого параметра можно предполагать склонность к протеканию коагуляции эмульсии. В таблице 1 приведены результаты измерения ζ -потенциала в исследуемых системах при различных рН.

Значения ζ -потенциала во всех случаях положительные, что соответствует природе исследуемых полиэлектролитов (они представляют собой четвертичные аммонийные соли). При этом наибольшей стабильностью обладает эмульсия на основе заблокированного полиизоцианата, о чем свидетельствуют высокие значения ζ -потенциала.

Таблица 1. Значения ζ -потенциала эмульсий при различных рН

Тип эмульсии	рН	ζ – потенциал, мВ
Эмульсия модифицированного эпоксиаминного аддукта	4,4	+11
	5,5	+19
Эмульсия заблокированного полиизоцианата	3,8	+46
	5,0	+35
Совмещенная эмульсия модифицированного эпоксиаминного аддукта и заблокированного изоцианата	4,1	+23
	5,2	+20

Для полученных эмульсий также исследовано распределение капель по размеру (рис. 2).

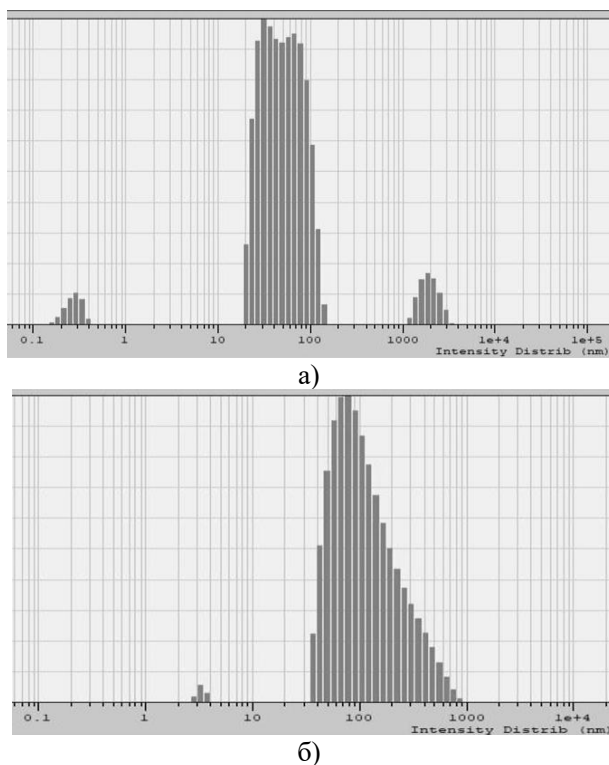


Рис.2. Распределение капель по размеру в совмещенных эмульсиях: а) pH=4,0, б) pH=5,0

При pH=4,0 основное количество капель (>70%) имеет размер от 70 до 90 нм, при pH=5,0 основное количество капель (>75%) имеет размер от 90 до 130 нм. Уширенный пик на рис.2, б свидетельствует о возможном слипании эмульсии, а, следовательно, о её

низкой стабильности при данном pH. Более предпочтительным для рабочего раствора является меньший размер капель в эмульсии.

Заключение

pH эмульсий значительно влияет на размер капель и стабильность эмульсий на основе синтезированных олигомеров, но при выборе оптимальных параметров необходимо также учитывать такие параметры, как электропроводность и стабильность электрического тока при нанесении. В дальнейшем будет проведена оценка влияния данных факторов на процесс нанесения покрытий.

Список литературы

1. Preparation of Organosilicon Modified Cationic Acrylic Resin and Its Application in Cathodic Electrodeposition Coatings / Gong Z. [et al.] // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2023. Vol. 59. №. 3. P. 440-444.
2. Крылова И. А., Квасников М. Ю. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков. Обзор литературы. Часть I // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №. 4. С. 10-15.
3. Suzuki Y, Fukui H, Tsuchiya K. Initiation progress of film formation for cationic electropaint system. J Electrochem Soc. 2000. 47(10). P. 3700 – 3707.
4. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения / Ю. В Чурилов [и др.] // Журнал СФУ. Химия. 2021. №3.

УДК 661.638:547.466:547-326

Воронцов М.А., Рыбьян А.А., Биличенко Ю.В., Киреев В.В.

Органопроизводные циклотрифосфазенов на основе сложных эфиров аминокислот

Воронцов Максим Алексеевич – магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, shkalikov.maxim@gmail.com;

Рыбьян Артем Алексеевич – магистрант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Киреев Вячеслав Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены термочувствительные амфифильные соединения, синтезированные путем ступенчатого замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на поли(этиленгликоль) молекулярной массы 600 г/моль и сложные эфиры *n*-аминобензойной кислоты, такие как этил-4-аминобензоат и 2-этилгексил-4-аминобензоат.

Ключевые слова: органопроизводные циклотрифосфазенов, гексахлорциклотрифосфазен, поли(этиленгликоль), сложные эфиры аминокислот.

Organic derivatives of cyclotriphosphazenes based on amino acid esters

Vorontsov M.A., Rybyan A.A., Bilichenko Yu.V., Kireev V.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers thermosensitive amphiphilic compounds synthesized by stepwise substitution of chlorine atoms in hexachlorocyclotriphosphazene for poly(ethylene glycol) with a molecular weight of 600 g/mol and esters of *p*-aminobenzoic acid, such as ethyl-4-aminobenzoate and 2-ethylhexyl-4-aminobenzoate.

Key words: organic derivatives of cyclotriphosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, poly(ethylene glycol), amino acid esters.

Введение

Значимую роль в современном мире играют термочувствительные полимеры и интерес к ним неуклонно растет на протяжении многих десятилетий. Такие полимеры можно превратить в новые полимерные композиционные материалы, которые можно будет применить во многих отраслях: от радиоэлектроники и создания современных аккумуляторных батарей до медицины и тканевой инженерии [1-3].

Поэтому целью настоящей работы стало получение амфифильных циклотрифосфазенов путем ступенчатого замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) на сложные эфиры 4-аминобензойной кислоты (СЭА) и поли(этиленгликоль) (ПЭГ). Уравнения реакций представлены на схемах 1 и 2 соответственно.

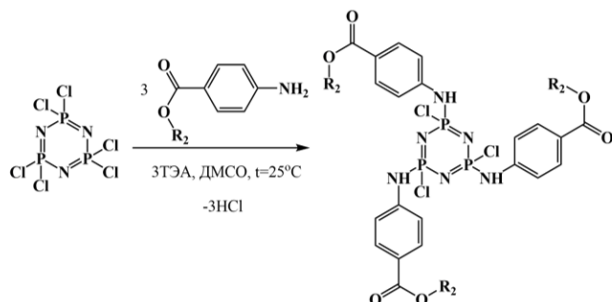


Схема 1. Замещение ГХФ на сложные эфиры аминокислот; где $R_1 = H$, $R_2 =$ этил или 2-этилгексил

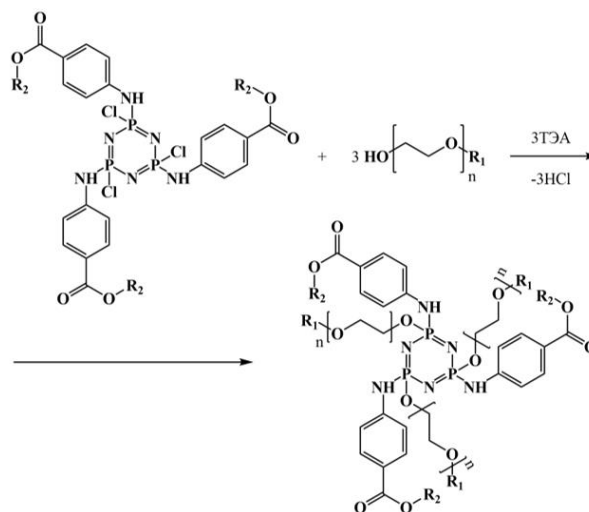


Схема 2. Замещение органопроизводного ГХФ на ПЭГ; где $R_1 = H$, $R_2 =$ этил или 2-этилгексил

Исследования термочувствительных материалов на основе ГХФ, атомы хлора которого замещены на СЭА и ПЭГ, затруднены из-за сложности синтеза [4,5]. Проблема заключается в низкой нуклеофильности СЭА, протекании параллельных реакций ГХФ со сложноэфирными группами и водой, а также, в геминальном замещении, свойственном большинству ароматических аминов. В связи с этим вначале присоединяют алкоксиполиэтиленгликоль (АПЭГ) или любой другой алкокси-радикал, а уже после вводят сложноэфирный заместитель. Например, в статье [6] представлена методика синтеза, где вначале идет замещение на натриевую соль алкоксиполиэтиленгликоля при -60°C , в течение

4 часов, а уже после на СЭА в течение двух дней при 50°C.

Условия синтеза, представленные в литературе, сложно поддерживать, поэтому интерес представляет возможность замещения на первой стадии атомов хлора у атома фосфора в ГХФ не на ПЭГ, а на СЭА с получением соединений, соответствующих общей формуле $N_3P_3(СЭА)_3Cl_3$, представленной на схеме 1. В дальнейшем, на второй стадии, в полученном замещенном можно замещать оставшиеся атомы хлора на ПЭГ, получая соединения общей формулы $N_3P_3(СЭА)_3(ПЭГ)_3$ согласно схеме 2.

Экспериментальная часть

При подборе подходящих условий для проведения превращения $N_3P_3Cl_6$ в $N_3P_3(СЭА)_3Cl_3$ было выявлено, что проведение реакции при одной температуре, но в различных растворителях идентично: наблюдается геминальное замещение, в целом характерное для ароматических аминов (табл. 1) [7]. Об этом свидетельствуют ^{31}P ЯМР спектры продуктов реакции ГХФ и этил-4-аминобензоата (Вс) в среде тетрагидрофурана (ТГФ) в присутствии триэтиламина (ТЭА) при комнатной температуре (рис. 1-4).

При проведении синтеза в характерных для аминов растворителях, например, в тетрагидрофуране в присутствии в качестве акцептора ТЭА при комнатной температуре можно наблюдать тенденцию к геминальному замещению (табл. 1, рис. 4, опыт 1).

При этом следует заметить, что скорость реакции достаточно невелика поскольку за 24 часа проведения синтеза в системе основным продуктом был моно-(этил-4-аминобензоат)-пентахлорциклотрифосфазен. Это соответствует литературным данным о замещении остаточных атомов хлора в трис-(поли(оксиэтилен))-трихлорциклотрифосфазене на СЭА.

Однако, также нами было обнаружено, что в диметилсульфоксиде (ДМСО) в присутствии ТЭА наблюдается тенденция к негеминальному замещению, реакция проходит полностью за 6 часов (рис. 1, а).

К негеминальному замещению в ГХФ тенденция обнаружена не только в ДМСО, но и в растворителе N-метилпирролидон (N-МП). Для N-МП негеминальный характер замещения наблюдается в случае, когда отсутствует сильный акцептор HCl и акцептирует сам N-метилпирролидон (табл. 1, рис. 2, опыты 3,4).

При использовании ДМСО в качестве растворителя наблюдается увеличение селективности и скорости реакции замещения атомов хлора в ГХФ на СЭА. Для точного измерения времени протекания процесса была снята динамика прохождения реакции, оцененная методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии (табл. 1, рис. 1, опыт 9). За 6 часов реакция прекращается, о чем свидетельствует наличие синглетного сигнала на ^{31}P ЯМР- спектре в области 2,39 м. д., соответствующей трис-(этил-4-аминобензоат)-трихлорциклотрифосфазену (рис. 1).

Высокая селективность и быстрое протекание реакции при 25°C свидетельствует о влиянии ДМСО на процесс. Для проверки гипотезы были проведены модельные синтезы в ТГФ в присутствии ТЭА в течение 24 часов, но с добавлением 10 масс. % ДМСО (табл. 1), диметилсульфида (ДМС), дибензилсульфида (ДБС) (рис. 3, опыты 5-8). По данным ^{31}P ЯМР-спектроскопии через 24 часа образуется негеминальное дизамещенное производное, при этом наибольшее количество негеминального производного образуется при проведении реакции в ТГФ в присутствии ТЭА и 10 масс. % ДБС.

Таблица 1. Условия проведения синтезов, выход продуктов общей формулы $N_3P_3(Вс)_nCl_{6-n}$

Опыт	Мольное соотноше ние ГХФ: этил-4- амино- бензоат	Раство- ритель	Акцептор/ Катализатор	Время, ч	Состав продукта общей формулы N ₃ P ₃ (BC) _n Cl _{6-n} , определенный по ЯМР ³¹ P спектрам, %				Выход, %
					n=1	n=2		n=3	
						гем	негем		
1	1:3	ТГФ	ТЭА/-	24	58,3	40	-	-	51
2	1:4	ТГФ	ТЭА/-	24	20,6	79,4	-	-	53
3	1:3	N-МП	ТЭА/-	24	59,6	40,4	-	-	47
4	1:3	N-МП	N-МП/-	24	27,1	-	72,9	-	50
5	1:3	N-МП	ТЭА/ДБС	24	59,9	22,7	17,1	-	40
6	1:3	ТГФ	ТЭА/ДМС	24	39,7	27,9	24,7	-	45
7	1:3	ТГФ	ТЭА/ДБС	24	38,8	17,7	43,4	-	40
8	1:3	ТГФ	ТЭА/ДМСО	24	55,6	37,7	6,7	-	33
9(а)	1:3	ДМСО	ТЭА/-	6	-	-	2	98	57
9(б)	1:3	ДМСО	ТЭА/-	5	-	-	21	79	-
9(в)	1:3	ДМСО	ТЭА/-	3	39	-	30	31	-
9(г)	1:3	ДМСО	ТЭА/-	1	67	-	17	16	-

Предположительно, в условиях сильно полярного растворителя (ϵ ДМСО = 46,5, ϵ N-МП = 32), происходит образование и стабилизация амид-аниона за счет более прочных водородных связей между молекулами сложного эфира и растворителя, основность которого выше основности воды. В случае N-анионов с сильно делокализованным зарядом (к таким соединениям также относятся сложные эфиры ароматических аминокислот) степень специфичной сольватации понижается, тогда как сольватация аниона в ДМСО по механизму дисперсного взаимодействия, напротив, усиливается [8]. Из этого следует, что NH-кислотность в ДМСО выше, чем в воде.

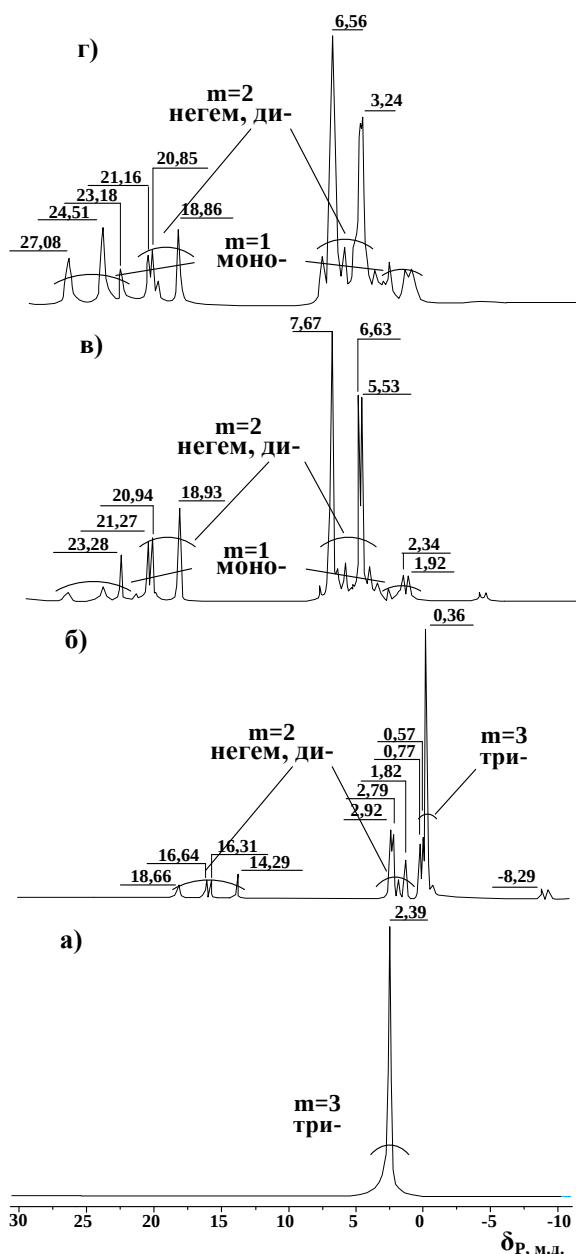


Рис. 1. ЯМР ^{31}P - спектры продуктов реакции ГХФ и этил 4-аминобензоата при соотношении 1:3 соответственно в ДМСО в присутствии ТЭА при 25°C в течение (час.): а) 6, б) 5, в) 3, г) 1

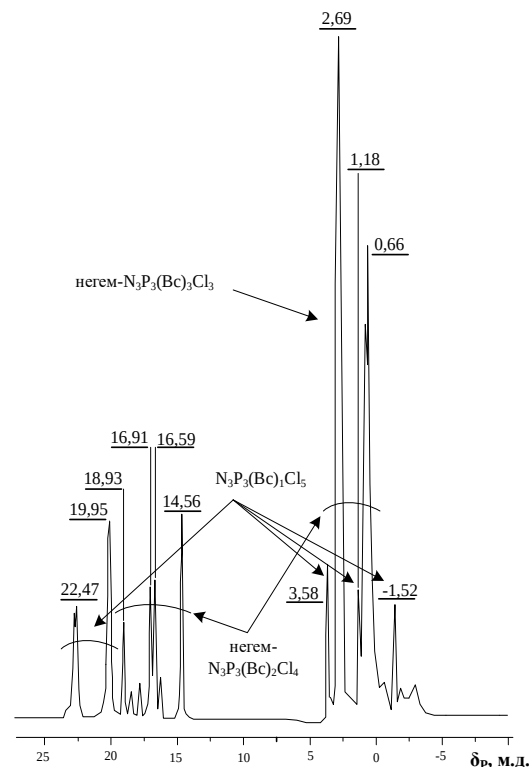


Рис. 2. ЯМР ^{31}P - спектры продуктов синтеза ГХФ и этил 4-аминобензоата при соотношении 1:3 соответственно в N-метилпирролидоне в присутствии ТЭА в течение 24 часов

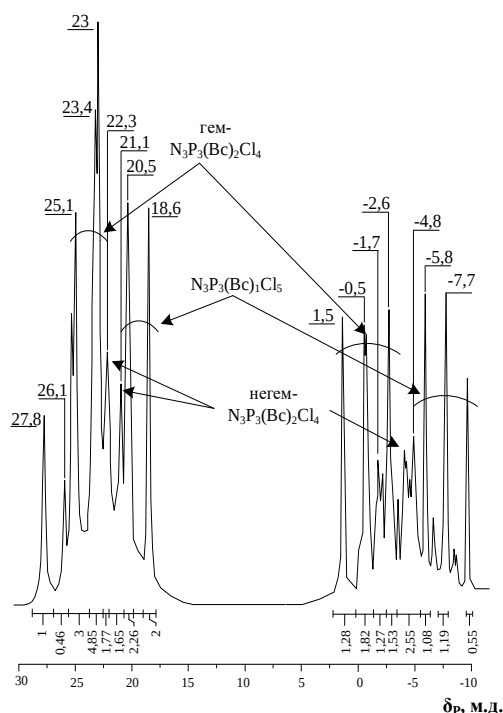


Рис. 3. ЯМР ^{31}P - спектры продуктов реакции ГХФ и этил 4-аминобензоата при соотношении 1:3 соответственно в ТГФ в присутствии ТЭА при добавлении 10 масс. % ДМС при комнатной температуре в течение 24 часов

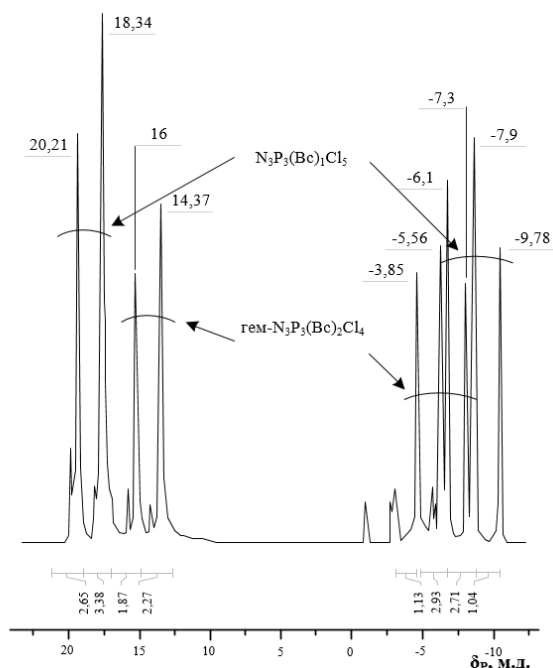


Рис. 4. ЯМР ^{31}P - спектр продуктов реакции ГХФ и этил 4-аминобензоата при соотношении 1:3 соответственно в среде ТГФ в присутствии ТЭА при комнатной температуре в течение 24 часов

Промежуточные продукты были охарактеризованы с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии, где наблюдались основные синглетные сигналы в областях 1,64 м.д. и 2,39 м.д. для трис-(этил-4-аминобензоат)-трихлорциклотрифосфазена и трис-(2-этилгексил-4-аминобензоат)-трихлорциклотрифосфазена соответственно. Синтезы проводились в ДМСО с ТЭА при 25°C в течение 6 часов. В дальнейшем оставшиеся атомы хлора были замещены на ПЭГ-600 с получением продуктов общей формулой $\text{N}_3\text{P}_3(\text{СЭА})_3(\text{ПЭГ-600})_3$. Соединения были также охарактеризованы с помощью ^{31}P (с соответствующими синглетными сигналами) ЯМР-спектроскопии (рис. 1, а).

Заключение

Полученные соединения трис(этил-4-аминобензоат)-трис-(поли(этиленгликоль))циклотрифосфазен и трис(2-этилгексил-4-аминобензоат)-трис-(поли(этиленгликоль))циклотрифосфазен представляют интерес в области катализа в качестве мицеллообразователей и матриц для полимерных электролитов.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

Список литературы

1. Rapid synthesis of amphiphilic europium complexes via ultrasonic treatment-assisted crosslinking reaction / Guo T. [et al.] // Dyes and Pigments. 2022. Vol. 197. P. 109950.
2. Synthesis of an amphiphilic “turn-on” fluorescent probe for detection of ClO^- and photodynamic therapy / Cheng J. [et al.] // Dyes and Pigments. 2024. P. 111991.
3. An amphiphilic ratiometric fluorescent probe with aggregation-induced emission feature for specific detection of hypochlorite in aqueous solution and living cells / Fu J. [et al.] // Dyes and Pigments. 2022. Vol. 207. P. 110764.
4. Hydrolysis pathways for aminophosphazenes / Allcock H.R. [et al.] // Inorg. Chem. 1982. Vol. 21, № 2. P. 515–521.
5. Structural and Thermosensitive Properties of Cyclotriphosphazenes with Poly(ethylene glycol) and Amino Acid Esters as Side Groups / Lee S.B. [et al.] // Macromolecules. 2001. Vol. 34, № 21. P. 7565–7569.
6. Thermosensitive Cyclotriphosphazenes / Lee S.B. [et al.] // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122, № 34. P. 8315–8316.
7. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
8. Петров Э. С. Равновесная NH-кислотность органических соединений // Успехи химии. 1983. Т. 52. №. 12. С. 1974–1992.

УДК 678.686.046

Герасимова К.Д., Олихова Ю.В., Зенкин Н.Р., Волков В.В., Костромина Н.В.

Влияние волластонита на свойства полимерно-битумного вяжущего

Герасимова Ксения Денисовна – студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;
Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
olikhova.i.v@muctr.ru;

Зенкин Никита Романович – студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Волков Владислав Витальевич – студент 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

В работе показано влияние волластонита на свойства кровельного полимерно-битумного вяжущего. Установлено, что применение волластонита в оптимальном количестве в качестве наполнителя, способствует повышению теплостойкости и теплоизолирующих свойств вяжущих при одновременном снижении ползучести под нагрузкой, водопоглощения и сохранении высокой морозостойкости.

Ключевые слова: полимерно-битумное вяжущее, волластонит, теплостойкость, теплоизолирующие свойства, водостойкость.

The influence of wollastonite on the properties of polymer-bitumen binder

Gerasimova K.D., Olikhova Yu.V., Zenkin N.R., Volkov V.V., Kostromina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work demonstrates the influence of wollastonite on the properties of polymer modified bitumen for roofing. It was found that the use of wollastonite at optimum levels as a filler helps to improve the heat resistance and thermal insulation properties of binders, while reducing creep during deformation, water absorption and maintaining high frost resistance.

Keywords: polymer modified bitumen, wollastonite, heat resistance, thermal insulation, water resistance.

Введение

Важнейшим компонентом современных кровельных материалов, широко применяемых в настоящее время в гражданском строительстве, являются полимерно-битумные вяжущие, состоящие из битума кровельных марок, полимерного модификатора (как правило, стирол-бутадиен-стирольного блоксополимера) и других функциональных добавок. Для улучшения их свойств или придания специальных свойств применяют наполнители различной природы [1, 2].

Волластонит – природный силикат кальция (CaSiO_3). Важными технологическими свойствами волластонита являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшой удельный вес, уникальные диэлектрические свойства и низкая теплопроводность, а также экологическая чистота и безопасность применения. Это многофункциональный наполнитель, который используется в составе композиционных материалов различного назначения для придания им стабильности, прочности в сочетании с гибкостью, повышения их долговечности, коррозионной и водостойкости, придания гладкости поверхности покрытий [3-4].

При работе с материалами, в основе которых лежат наполненные битумные композиции, независимо от области их применения, основной задачей является мониторинг динамики изменения характеристик и регулирование их в требуемом направлении, а также сохранение таких свойств, как вязкость, гибкость и текучесть. Обширность сфер использования и специфика свойств битума (высокая

термочувствительность, склонность к старению и т.д.) определили необходимость использования приемов его модифицирования или наполнения [5-6].

Целью данной работы являлось изучение влияния наполнения полимерно-битумного вяжущего волластонитом.

Объекты и методы исследований

В качестве основного компонента выбрано полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) кровельного назначения (ООО «Дёке Экструджн»), в составе которого в качестве полимерного модификатора содержится блоксополимер типа стирол-бутадиен-стирол. Наполнителем служил волластонит – игольчатой формы кристаллы светло-серого цвета с аспектным соотношением от 2 до 17. Его вводили в ПБВ в количестве 20-40 масс. %.

Деформационные свойства изучали на образцах в форме полос длиной 100 мм, шириной 40 мм, толщиной 2 мм. Образцы прокалывали в верхней части и подвешивали в вертикальном положении при комнатной температуре. Критерием служило относительное удлинение образцов без нагрузки и под действием груза массой 100 г, который прикрепляли к нижнему концу образцов.

Водопоглощение W (%) определяли путем погружения листовых образцов размером 40 x 40 мм в дистиллированную воду на 24 ч. После извлечения образцов с их поверхности удаляли остатки жидкости и взвешивали с точностью до 0,0001 г. Расчет проводили по формуле (1):

$$W = \frac{m_k - m_0}{m_0} \cdot 100 \quad (1),$$

где m_0 и m_k – начальная и конечная массы образцов, г.

Морозостойкость оценивали, определяя гибкость образцов в форме полос размерами 120 x 40 мм после выдержки при отрицательной температуре. Вместо испытательного бруса использовали в качестве оправки цилиндры различных диаметров: 70, 30, 20, 10 и 8 мм. Испытания проводили начиная с цилиндра, имеющего максимальный диаметр. Образцы наматывали на цилиндр так, чтобы они приобретали U-образную форму, после чего выдерживали в морозильной камере при температуре минус 30 °С в течение 20 мин. По истечении заданного времени образцы, закрепленные на цилиндре, извлекали и снимали с него, изгибая с краев в течение 5–6 с до достижения образцами первоначальной формы – ровной полосы. После чего производилась фиксация внешнего вида и повреждений образцов. Если образцы выдерживали испытания без изменения внешнего вида или разрушения, то проводили следующий цикл испытания, используя цилиндры с меньшим диаметром.

Критерием теплостойкости считали температуру размягчения по кольцу и шару (КиШ), которую определяли по ГОСТ 11506-73.

Теплопроводящие свойства изучали при помощи тепловизора модели НКMICRO G60, способного вести видеосъемку на образцах бетона (бетонных блоках), покрытых слоем ПБВ с различным

содержанием волластонита. Толщина слоя составляла 2 мм. В качестве образца сравнения использовали бетонный блок без покрытия. Образцы с нанесенным слоем исследуемых материалов помещали на нагревательную плитку, температура которой составляла 156 ± 2 °С.

Экспериментальная часть

Наполненные ПБВ получали при механическом перемешивании требуемого количества волластонита с вяжущим, разогретым до температуры 150–160 °С. Образцы для проведения испытаний получали методом полива разогретого материала на бумагу с антиадгезионной пропиткой с последующим покрытием вторым слоем антиадгезионной бумаги и прокаткой до достижения необходимой толщины слоя. Полученный лист нарезали на полосы заданных размеров.

Обсуждение результатов

При разработке материалов, эксплуатирующихся в натуральных условиях, наряду с другими свойствами, важно иметь представление об их деформационных свойствах, тепло-, морозостойкости и водостойкости.

Для определения деформационных свойств были подготовлены образцы с различной степенью наполнения: 0 (ПБВ), 20, 30 и 40 масс. % волластонита. Результаты представлены на рис. 1, а и б.

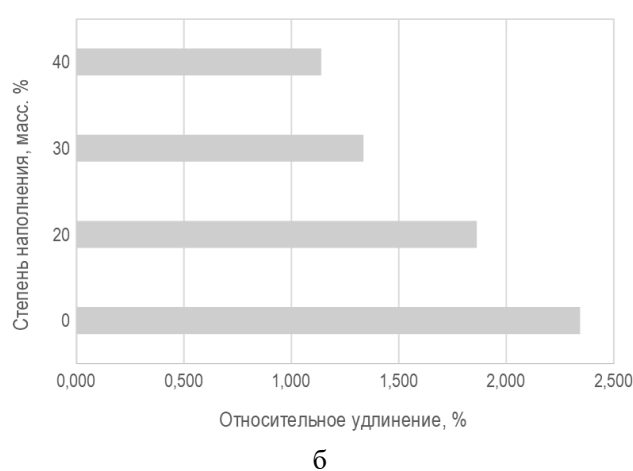
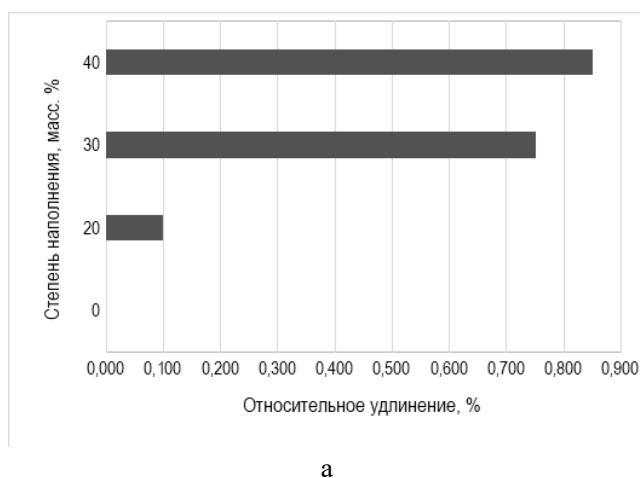


Рис. 1. Влияние содержания волластонита на относительное удлинение образцов ПБВ:

а – без нагрузки (время нагружения – 24 ч);

б – по действию груза массой 100 г (время нагружения – 24 ч)

Было установлено (рис. 1, а), что спустя 7 суток относительное удлинение ненагруженных образцов не превысило 1 %. При этом наименьшая деформация (0,01 %) характерна для образцов ПБВ, что, по-видимому, обусловлено их наименьшей плотностью. Более тяжелые, наполненные волластонитом образцы деформировались под собственным весом (деформация варьировалась от 0,1% при степени наполнения 20 масс. % до 0,85% при содержании волластонита 40 масс. %). Следовательно, применять наполненные образцы на вертикальных поверхностях не рекомендуется.

После нагружения образцов грузом массой 100 г в течение суток наблюдается (рис. 1, б) более интенсивная деформация ненаполненного материала (относительное удлинение составило 2,34 %), что обусловлено развитием в нем ползучести. С увеличением содержания волластонита относительное удлинение уменьшается – повышается жесткость образцов, их способность сопротивляться воздействию нагрузок.

В результате определения температуры размягчения по кольцу и шару было установлено, что наименьшей теплостойкостью обладает ПБВ – 129 °С.

В результате наполнения теплостойкость повышается и составляет 135, 138 и 140 °С при содержании волластонита 20, 30 и 40 масс. % соответственно.

Морозостойкость оценивали по изменению гибкости и внешнего вида образцов после выдержки в морозильной камере. При применении цилиндра с наибольшим диаметром (70 мм) все образцы остались без изменений наружной поверхности и после изгиба не подверглись разрушению. После выдержки образцов на цилиндре диаметром 30 мм было обнаружено, что образец со степенью наполнения 40 масс. % имеет выраженные трещины в местах сгиба (рис. 2, а). В процессе придания ему исходной формы он разрушился (рис. 2, б), причем наибольшее количество повреждений наблюдалось в местах возникновения трещин. У остальных образцов изменения наружной поверхности и разрушения отсутствовали.

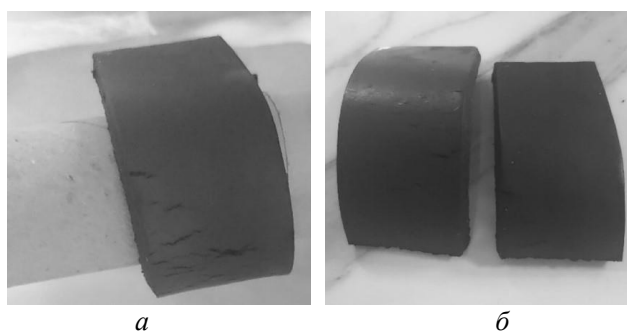


Рис. 2. Внешний вид (а) и характер разрушения (б) образца со степенью наполнения 40 масс. % после испытания на цилиндре диаметром 30 мм

Испытания на цилиндре диаметром 20 мм привели к тому, что образец, содержащий 30 масс. % волластонита, не имея никаких наружных дефектов, при попытке выпрямить его разрушился в центральной части (аналогично образцу с 40 масс. % наполнителя). Гибкость образцов со степенями наполнения 0,20 и 30 масс. % оценивали на цилиндрах, имеющих диаметры 10 и 8 мм. На образце с 30 масс. % волластонита после выемки его из морозильной камеры появились трещины. Ненаполненное ПБВ и ПБВ с 10 масс. % наполнителя выдержали испытания на гибкость после воздействия отрицательных температур при их изгибе вокруг всех пяти цилиндров – изменения внешнего вида и разрушения образцов не наблюдалось.

Результаты определения водопоглощения образцов исследуемых материалов приведены на рис. 3. Наибольшее водопоглощение характерно для ПБВ. Снижение водопоглощения при введении 20 масс. % волластонита может быть обусловлено образованием гидроксида кальция в результате гидролиза при контакте поверхности частиц наполнителя с водой [3]. При дальнейшем увеличении степени наполнения водопоглощение возрастает, что, вероятно, обусловлено повышением дефектности и появлением пустот в композитах, однако оно остается меньшим, чем у ПБВ. Следует отметить, что все ПБВ

соответствуют ГОСТ 30547: водопоглощение не превышает 2%.

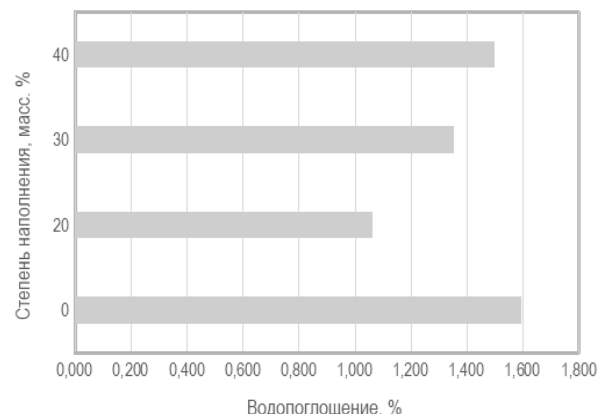


Рис. 3. Влияние волластонита на водопоглощение исследуемых материалов

Теплопроводящие свойства ПБВ и разработанных материалов сравнивали с образцом, представляющим собой блок бетона без покрытия. На рисунке 4 показано изменение температуры поверхности бетонных образцов во времени при их нагреве на электрической плитке.

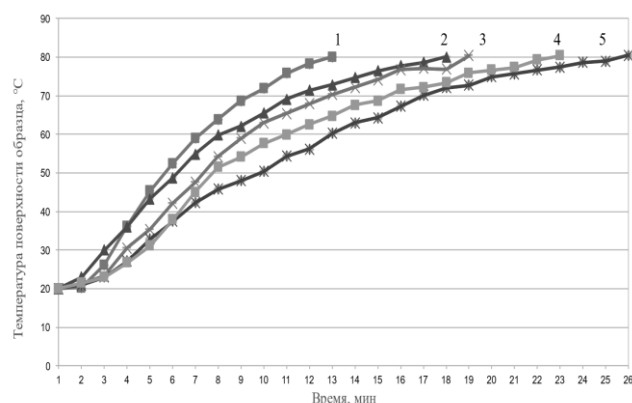


Рис. 4. Изменение температуры поверхности образцов бетона в результате их нагрева на электрической плитке, имеющей температуру 156 ± 2 °С: 1 – бетонный блок (образец сравнения); 2 – ПБВ; ПБВ, наполненное волластонитом: 3 – 20 масс. %; 4 – 30 масс. %; 5 – 40 масс. %

Прослеживается зависимость: наибольшей теплопроводностью обладает образец сравнения. С увеличением содержания волластонита от 0 до 40 масс. % время достижения поверхностью образца температуры 80 °С возрастает. После проведения испытаний были обнаружены поверхностные дефекты, выражавшиеся во вспучивании материала (рис. 5).

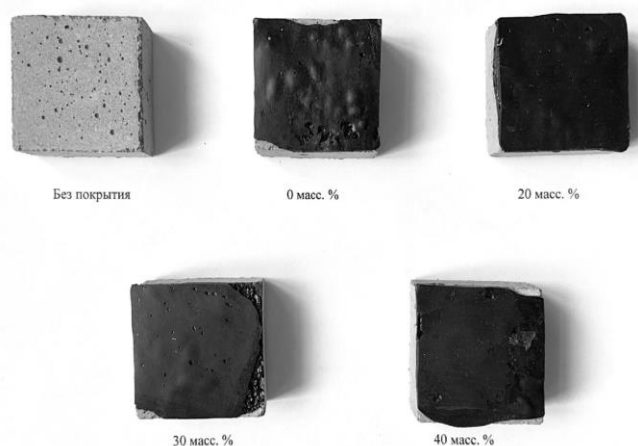


Рис. 5. Внешний вид образцов после испытания по определению теплопроводящих свойств

Как видно, с увеличением содержания наполнителя количество дефектов (доля вспученной поверхности) снижается.

Заключение

Таким образом, в результате проведенных испытаний была показана эффективность применения волластонита в качестве наполнителя кровельных полимерно-битумных вяжущих. Его введение в количестве 10-20 масс. % способствует повышению теплостойкости и теплоизолирующих свойств ПБВ, водостойкости, снижению ползучести под нагрузкой при сохранении высокой морозостойкости.

Список литературы

1. Потапов Е.Э., Шелухина А.А. Модификация битума сэвиленом и шунгитом для получения кровельного материала // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. С. 523-525.
2. Бабина К.С., Свиридова Е.С., Сакина А.И. и др. Разработка наполненных полимерно-битумных композиций для кровельных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 11 (192). С. 23-25.
3. Чуйло П.А., Робинсон С. Волластонит как универсальный функциональный наполнитель // Лакокрасочная промышленность. 2009. № 11. С. 50.
4. Кунаккулова Э.М., Султанова Д.П., Евдокимова Н.Г. О возможности получения битумно-полимерных мастик как эффективных гидроизоляционных и кровельных материалов // Теория и практика современной науки. 2018. № 11 (41). С. 385-389.
5. Киндеев О.Н., Высоцкая М.А., Курлыкина А.В. Наполненные битумные композиции в строительной индустрии // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2023. Том 50. № 1. С.194-206. DOI:10.21822/2073-6185-2023-50-1-194-206.
6. Исследование особенностей взаимодействия битумов с полимерами / Д. А. Аюпов [и др.] // Известия КазГАСУ. 2011. №1 (15).

УДК 678.742.2.001.73

Головатенко М.В., Чалая Н.М., Цапенко И.Н., Савантеева В.Е., Бородин Е.К.

Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором

Головатенко Мария Вячеславовна – студент группы МП-11 кафедры технологии переработки пластмасс, m.v.golovatenko@mail.ru;

Чалая Наталья Михайловна - к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Цапенко Игорь Николаевич – генеральный директор; АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом 20.

Савантеева Виктория Евгеньевна - студент группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс; Бородин Егор Константинович – студент группы ТМ-40 кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Разработан композиционный материал на основе полиэтилена, модифицированного аморфным бором. Представлены результаты физико-механических и реологических исследований разработанного материала. Изучено влияние концентрации аморфного бора в составе полимерного композиционного материала на радиационную стойкость. Показано, что с увеличением концентрации аморфного бора в полиэтилене, плотность потока нейтронов снижается, что свидетельствует об увеличении количества поглощенных нейтронов.

Ключевые слова: композиционный материал, полиэтилен, аморфный бор, плотность потока нейтронов, радиационная стойкость.

Composite materials based on boron-modified polyethylene

Golovatenko M.V.¹, Chalaya N.M.¹, Tsapenko I.N.², Savatneeva V.E.¹, Borodin E.K.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russian Federation

A composite material based on polyethylene modified with amorphous boron has been developed. The results of physico-mechanical and rheological studies of the developed composite material are presented. The effect of the concentration of amorphous boron in the composition of a polymer composite material on radiation resistance has been studied. It is shown that with an increase in the concentration of amorphous boron in polyethylene, the neutron flux density decreases, which indicates an increase in the number of absorbed neutrons.

Keywords: composite material, polyethylene, amorphous boron, neutron flux density, radiation resistance.

Введение

В настоящее время атомная промышленность является важнейшим источником энергии. Одно из условий функционирования объектов атомной энергетики является их безопасное эксплуатирование, которое возможно при использовании материалов, блокирующих проникновение радиации.

При строительстве защитных сооружений главным образом ориентируются на потоки гамма- и нейтронных излучений, так как в отличие от α - и β -частиц, они имеют большой пробег в воздухе и их не способны устранить стандартные методы защиты, как например, свинец. Поэтому важной задачей является создание новых более эффективных радиационно-защитных материалов [1].

В течение последних лет ведется разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе полиолефинов, наполненных аморфным бором, так как бор имеет высокое поперечное сечение поглощения нейтронов [2,3]. Полиэтилен обладает высокой радиационной стойкостью, а также является эффективным замедлителем нейтронов [4]. В связи с этим задачей данного исследования являлось создание полимерного композиционного материала

на основе полиэтилена и аморфного бора и изучение его свойств.

Экспериментальная часть

В представленной работе объектом исследования является композиционный материал на основе полиэтилена высокой плотности марки ПЭВП 21008-075, аморфного бора марки Б-99В и технологической добавки - полиолефинового эластомера ПОЭ марки РОЕ LC56.

В таблице 1 представлен состав композиций разработанного материала.

Таблица 1. Состав композиций

№ ПКМ	ПЭВП, % масс.	Аморфный бор, % масс.	РОЕ, % масс.
1	87	10	3
2	82	15	3
3	77	20	3
4	72	25	3

Полимерный композиционный материал в виде гранул получали на экструзионной линии фирмы BUSS, отличительным особенностью которой

является специальный принцип работы экструдера, где шнековый вал за один оборот производит синхронное возвратно-поступательное движение в осевом направлении, что позволяет существенно увеличить эффективность смешения композиции [5].

Для переработки полученного материала в изделие важным параметром является показатель текучести расплава (ПТР). Результаты испытания ПТР представлены на рисунке 1.

Из полученных данных видно, что при введении 10% аморфного бора в ПЭВП, ПТР существенно уменьшается, а именно в 3 раза. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя от 15 до 25% аморфного бора в ПЭВП приводит к незначительному увеличению ПТР, вероятно, связанному с эффектом пристенного скольжения ПКМ в цилиндре ИИРТ.

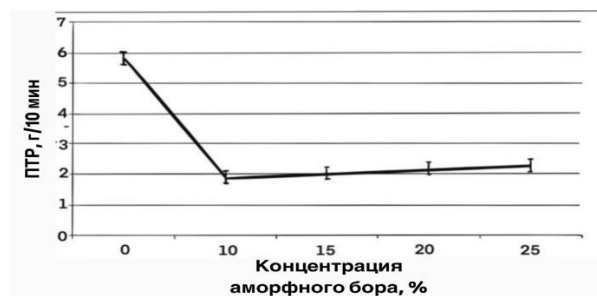


Рис. 1. Зависимость ПТР от концентрации аморфного бора

Образцы для исследования физико-механических характеристик ПКМ изготавливали методом прессования композиционного материала, измерение проводилось на разрывной машине 50ST Фирмы «TiniusOlsen». Получены результаты исследований, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Результаты физико-механических свойств разработанного композиционного материала

№ ПКМ	Состав композиционного материала	Модуль упругости, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Ударная вязкость, кДж/м ²
	ПЭВП марки 21008-075 (ГОСТ 16338-85)	784-850	-	200-220	-
	ПЭВП марки 21008-075	766±105	24,0±1,0	207±42	9±1
1	(ПЭВП+ПОЭ)+10% аморфный бор	1092±90	26,7±0,6	58±16	12±2
2	(ПЭВП+ПОЭ)+15% аморфный бор	1122±135	28,6±0,7	9±4	49±5
3	(ПЭВП+ПОЭ)+20% аморфный бор	1242±155	29,0±0,4	5±1	46±4
4	(ПЭВП+ПОЭ)+25% аморфный бор	1339±150	30,1±0,6	3±1	46±3

Как видно из таблицы 2, введение аморфного бора в полимерную матрицу приводит к следующим результатам:

- увеличению модуля упругости, а именно, по сравнению с ПЭВП без наполнителя модуль упругости ПКМ №1 увеличился примерно на 30%, ПКМ № 2 на 32%, ПКМ № 3 на 38%, ПКМ № 4 на 43%;
- прочность при разрыве с увеличением концентрации наполнителя увеличивается, при этом удлинение при разрыве существенно снижается;
- ударная вязкость возрастает сначала незначительно – ударная вязкость ПКМ № 1 увеличилась на 25% по сравнению с ненаполненным ПЭВП, однако, уже при содержании наполнителя в количестве 15% ударная вязкость возрастает на 82%.

Так как основным назначением данного материала является его использование для защиты от ионизирующего излучения, было проведено испытание на определение радиационной стойкости в специализированном научно-исследовательском институте приборостроения АО «СНИИП».

Первым этапом была определена плотность потока быстрых нейтронов без установки какого-либо материала (пусто), а затем с установкой пластин из ПЭВП, ПКМ № 1,2,3,4. На установке КИС-НРД-МБ подавался пучок нейтронного излучения, измерялся поток нейтронов до прохождения через пластину из ПКМ и после и таким образом измерялось, насколько снизилось количество нейтронов при прохождении

через материал, т.е. плотность потока в результате поглощения материалом. Диаграмма плотности потока быстрых нейтронов представлена на рисунке 2.

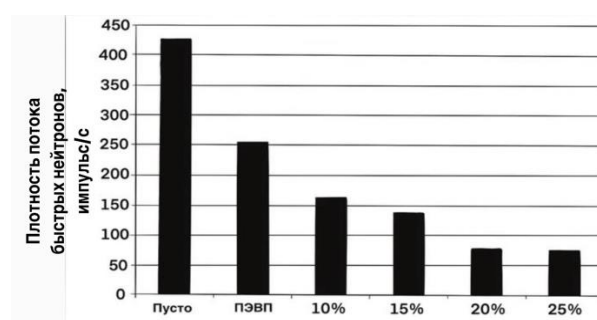


Рис. 2. Диаграмма плотности потока быстрых нейтронов

Плотность потока нейтронов снижается с увеличением концентрации аморфного бора, а именно: по сравнению с ненаполненным ПЭВП плотность потока ПКМ №1 снизилась на 40%, ПКМ № 2 на 60%, ПКМ № 3,4 на 82%. Следовательно, при уменьшении плотности потока, увеличивается количество поглощенных нейтронов. Слой половинного ослабления по нейтронному и гамма-излучению – это толщина материала, уменьшающая радиацию в два раза.

Таблица 3. Результаты определения слоя половинного ослабления по нейтронам/гамма-излучению

Материал	Удельный вес, г/см ³	Слой половинного ослабления по нейтронам, см	Слой половинного ослабления по гамма-излучению, см
ПЭВП	0,92	3	20
Свинец	11,3	12	3
(ПЭВП+ПОЭ) + 10% аморфного бора	0,89	2,8	12
(ПЭВП+ПОЭ) + 15% аморфного бора	0,95	2,76	7,5
(ПЭВП+ПОЭ) + 20% аморфного бора	0,96	2,46	6,3
(ПЭВП+ПОЭ) + 25% аморфного бора	0,98	2,1	3,9

Исходя из результатов исследования, представленных в таблице 3, можно заметить, что по сравнению со свинцом слой половинного ослабления по нейтронам для ПКМ ниже в 4 раза, а значит для поглощения одинакового количества нейтронов необходимо в 4 раза меньше толщины ПКМ. Показано, что слой половинного ослабления с увеличением концентрации аморфного бора снижается. Эффективность защиты от гамма-излучения ПКМ значительно выше, чем ненаполненного ПЭВП и по показателям приближен к свинцу.

Заключение

Таким образом, исследование влияния аморфного бора на радиационную стойкость ПКМ показало, что наиболее эффективной его концентрацией является – 25%, так как именно такое содержание аморфного бора защищает не только от нейтронного, но и гамма-излучения.

Показано, что увеличение концентрации наполнителя приводит к увеличению физико-

механических характеристик ПКМ и уменьшению показателя текучести расплава.

Список литературы

1. Барабаш Д.Е., Волков В.В., Боровлев Ю.А. Особенности проектирования рецептур радиационностойких композитов для биологической защиты // Известия казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №2 (32). С. 231-238.
2. Polyethylene/boron-containing composites for radiation shielding / Shin J.W. [et al.] // Thermochimica Acta. 2014. Vol. 585. P. 5-9.
3. Матюшонок Н.С., Князев В.С. Биологическое действие гамма-излучения // Научный журнал: Успехи современного естествознания. 2011. С. 120.
4. Optimization design and application study on a high temperature resistant borated polyethylene shielding material / Xiaoling Li [et al.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2021. Vol. 675. 012215. 9 p.
5. Технология и оборудование современных процессов переработки полимеров: в 2 ч. Ч.1: учебное пособие / Н.Н. Тихонов. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. 212 с.

УДК 678.073:628.544

Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Краснов К.В.

Исследование свойств смесей отходов термопластов

Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс, nekit199dav@gmail.com;

Кравченко Татьяна Петровна – к.т.н., с.н.с., ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Краснов Константин Владимирович – к.т.н., зам. начальника лаборатории предприятия ООО «Поликом»; Общество с ограниченной ответственностью «Поликом», Россия, Московская обл., 142440, р.п. Обухово, ул. Ленина, дом 87.

В статье рассмотрены технологические свойства смесей вторичного полистирола и вторичного полиэтилена высокой плотности при разном соотношении полимеров. Изучено влияние стирольного термоэластопласта, выступающего в роли компатибилизатора, на термостабильность полученных композиций. Показано, что введение термоэластопласта способствует повышению технологических свойств полимерной смеси, что говорит о возможности повысить совместимость исходных вторичных полимеров.

Ключевые слова: вторичный полистирол, вторичный полиэтилен, термоэластопласт, смеси полимеров, термостабильность.

Investigation of the properties of thermoplastics waste blends

Davidyants N.G.¹, Kravchenko T.P.¹, Krasnov K.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Limited liability company «Polikom»

The article discusses the technological properties of blends of recycled polystyrene and recycled high-density polyethylene with different ratios of polymers. The effect of styrene thermoplastic elastomer acting as a compatibilizer on the thermal stability of the obtained compositions has been studied. It is shown that the introduction of thermoplastic elastomer contributes to an increase in the technological properties of the polymer blend, which indicates the possibility of increasing the compatibility of the initial recycled polymers.

Key words: recycled polystyrene, recycled polyethylene, thermoplastic elastomer, polymer blends, thermal stability.

Введение

Повышенный спрос на полимеры в промышленности приводит к значительному росту отходов. На сегодняшний день полимерные отходы составляют около 7,5% от массы образования твердых бытовых отходов, из которых преимущественно выделяют различную тару и упаковку из полиолефинов (53-70%), бутылки из полиэтилентерефталата (12-15%), отходы поливинилхлорида (10-15%), полистирола (5-7%) и прочих полимеров (7-20%). Полимерные изделия способны нанести большой ущерб окружающей среде ввиду длительного разложения (около ста лет) и выделения опасных веществ в почву и воду [1-4].

Наиболее распространенными методами утилизации пластмасс являются захоронение и сжигание, однако оба эти метода являются экологически небезопасными. В связи с ростом использования полимеров и их долгого срока разложения для захоронения требуется все больше территорий, а при сжигании некоторых полимеров образуются токсичные вещества, загрязняющие атмосферный воздух [5].

Вторичная переработка представляет собой привлекательный метод утилизации отходов, способный бороться с экологическим загрязнением планеты и сохранить природные ресурсы. Все вышедшие из употребления изделия, частично сохранившие свои технологические свойства, можно

повторно использовать в виде сырья. Использование вторичного полимерного сырья позволяет экономить первичное сырье, прежде всего нефть, и с позиции охраны окружающей среды позволит решать вопрос отхода от практики захоронения или сжигания отходов пластмасс. Поэтому в настоящее время вторичная переработка пластмассовых отходов в изделия заслуживает наибольшего внимания [6-7].

На сегодняшний день в России такой способ утилизации отходов недостаточно развит [8]. Основными сдерживающими факторами являются относительно низкая стоимость первичных полимеров, загрязненность отходов и необходимость их тщательной сортировки, частичная деструкция отходов и присутствие в них низкомолекулярных фракций. Причем, даже отсортированные полимерные отходы чаще всего представляют собой смеси полимеров (например, пластиковые бутылки из-под напитков сделаны из полиэтилентерефталата, этикетка на них – из полипропилена, а крышка – из полиэтилена) [9].

Переработка пластиковых отходов в полимерные смеси может представлять интересную возможность для удовлетворения технических требований конкретных отраслей промышленности. Основными целями смешения полимеров являются достижение синергического эффекта, расширение сырьевой базы, облегчение переработки одного из полимеров смеси, удешевление материала и возможность создания

биоразлагаемого материала. Однако в связи с прогрессивным ростом экологических проблем, связанных с обращением с пластиковыми отходами, трудностей в технологиях сортировки и ограниченной совместимости большей части полимерных пар, технический потенциал полимерных смесей часто остается неиспользованным, а их переработка представляет особую трудность [10].

При работе со смесями полимеров очень важно учитывать их совместимость. Совместимость характеризует способность различных полимеров образовывать друг с другом смеси с удовлетворительными механическими свойствами. Смеси полимеров можно разделить на три типа: полностью совместимые, ограничено совместимые и несовместимые смеси. Большинство полимерных смесей являются несовместимыми – они характеризуются слабой адгезией между фазами и узкой границей раздела фаз, что приводит к снижению механических свойств [11].

Перспективным подходом к переработке смесей отходов является разработка композиционных материалов на их основе с последующим введением модифицирующих добавок. Это может привести к получению изделий с более эффективным совмещением полимеров, решению экологических проблем, связанных с обращением с отходами, и к повышению жизненного цикла полимеров с полной реализацией их возможностей [12-14].

В большинстве случаев для переработки полимерных смесей необходимо восстановление первоначальной морфологии и стабилизация системы. Для достижения совместимости полимеры необходимо модифицировать компатибилизаторами – специальными добавками, которые снижают межфазное поверхностное натяжение, что приводит к улучшению дисперсии одной фазы в другой. Наиболее распространенными компатибилизаторами являются сшитые и блок-сополимеры, содержащие сегменты, химически схожие с полимерами в составе смеси, или функциональные полимеры с реакционноспособными группами [15].

Полиэтилен (ПЭ), будучи самым крупнотоннажным полимером, находит широкое применение в различных отраслях промышленности. Основным источником отходов полиэтилена является пленка для бытовой и промышленной упаковки, различные емкости и трубы. Отходы полистирола (ПС) накапливаются в виде вышедших из употребления изделий, а также в виде использованных промышленных изделий. Свойства данных полимеров способны перекрывать недостатки друг друга. Полистирол обладает низкой ударной вязкостью и повышенной хрупкостью, а полиэтилен характеризуется прочностью и ударопрочностью при низких температурах. Следовательно, за счет синергического эффекта смесь данных полимеров вызывает большой интерес у переработчиков. Однако, данная смесь является несовместимой, что приводит к необходимости использовать компатибилизатор для их совмещения и переработки [16].

Целью работы является изучение технологических свойств смеси вторичного полистирола (ПСвт) и вторичного полиэтилена высокой плотности (ПЭвт), в которую вводят компатибилизатор – малеинизированный стирол-этилен-бутилен-стирольный термоэластопласт (мСЭБС) в разных соотношениях. Малеиновый ангидрид в составе термоэластопласта позволяет дополнительно повысить совместимость.

Экспериментальная часть

Используемые в работе смеси получали следующим образом: полимеры и компатибилизатор сначала перемешивались механическим образом в смесителе типа «пьяная бочка», а затем композиции загружали в двухшнековый экструдер SINO ALLOY MACHINERY INC. PSM 30 (диаметр шнека 31,2 мм, L/D 40, скорость вращения шнека 250 об/мин). Экструдирование проводилось при 230 °С. Далее полученные стренги, выходящие из головки экструдера, гранулировали и высушивали.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) вторичных полимеров, их смесей и композиций с мСЭБС осуществляли по ГОСТ 11645-2021 на приборе ИИРТ-М с использованием капилляра длиной $8 \pm 0,025$ мм и внутренним диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм при нагрузке 5,0 кг и температурах 190 °С (для ПЭвт) и 200 °С (для всех остальных композиций). Термостабильность расплава, характеризующая продолжительностью нахождения термопласта выше температуры плавления без ухудшения его свойств, определяли по коэффициенту термостабильности (К), который высчитывается по отношению ПТР при длительной выдержке (10-20 минут) к ПТР при стандартной выдержке (5 минут) [17].

Показатель текучести расплава является важной технологической характеристикой, которая позволяет подобрать оптимальный режим переработки материала: необходимую температуру, предпочтительный метод переработки и другие параметры. Значения ПТР композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения показателя текучести расплава композиций

Композиции	ПТР (г/10мин) при выдержке			
	5 мин	10 мин	15 мин	20 мин
ПСвт	7,4	6,3	6,5	6,2
ПЭвт (190 °С)	5,8	6,5	6,8	6,0
ПСвт/ПЭвт (80/20)	7,4	7,7	8,5	7,7
ПСвт/ПЭвт (50/50)	8,5	9,1	7,4	7,3
ПСвт/ПЭвт (20/80)	8,8	9,3	8,6	8,4
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/2,5)	7,6	7,8	7,1	7,3
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/5)	8,1	8,2	7,9	7,9
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/7,5)	8,3	9,0	8,2	7,7
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/10)	8,3	8,4	7,8	7,6

Как видно из таблицы, введение вторичного полиэтилена во вторичный полистирол приводит к

повышению текучести. При увеличении содержания полиэтилена в полистироле наблюдается дальнейшее увеличение ПТР с максимальным значением при соотношении ПСвт/ПЭвт 20/80 (повышение ПТР с 7,7 до 9,3 г/10мин при выдержке 10 минут). Значения текучести смесей достигают своих максимумов при выдержке 10-15 минут, а при более длительной выдержке в течение 20 минут для всех композиций наблюдается снижение текучести, вероятно, вызванное началом деструктивных процессов.

Введение малеинизированного СЭБС, выступающего в роли компатибилизатора, в смесь вторичных термопластов не приводит к значительному изменению текучести композиций, а тенденция изменений текучести при длительной выдержке в пластометре сохраняется.

Во время переработки полимерных материалов, особенно в области высоких температур, возможна термоокислительная деструкция полимера, ухудшающая его свойства. Поэтому для исключения этого процесса необходимо учитывать очередной технологический параметр – термостабильность. Термостабильность ограничивает возможную температуру переработки полимера, время, в течение которого полимер может находиться в расплавленном состоянии, и сдвиговые нагрузки, которым его можно подвергать при переработке различными методами.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости коэффициентов термостабильности от времени выдержки композиций, по значению которых было рассчитано время термостабильности (таблица 2).

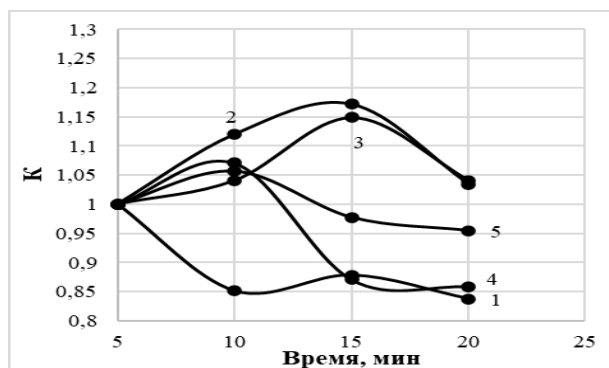


Рис. 1. Зависимость коэффициента термостабильности расплава смесей от времени выдержки: 1 – ПСвт, 2 – ПЭвт, 3 – ПСвт/ПЭвт (80/20), 4 – ПСвт/ПЭвт (50/50), 5 – ПСвт/ПЭвт (20/80)

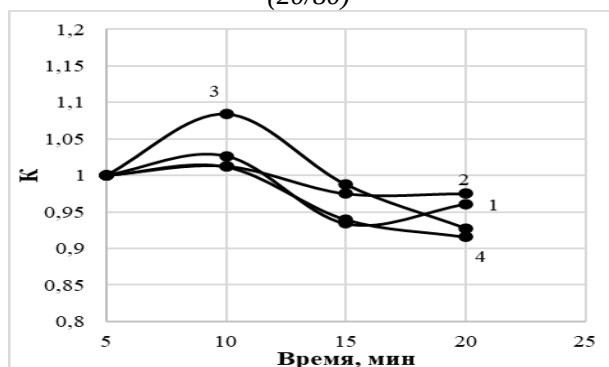


Рис. 2. Зависимость коэффициента термостабильности расплава композиций с мСЭБС

от времени выдержки: 1 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/2,5), 2 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/5), 3 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/7,5), 4 – ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/10)

Таблица 2. Время термостабильности смесей при температуре 200 °С

Композиции	τ_t , мин
ПСвт	10
ПЭвт (190 °С)	11
ПСвт/ПЭвт (80/20)	15
ПСвт/ПЭвт (50/50)	16,5
ПСвт/ПЭвт (20/80)	>20
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/2,5)	>20
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/5)	>20
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/7,5)	>20
ПСвт/ПЭвт/мСЭБС (50/50/10)	>20

За время термостабильности (τ_t) композиций принимали время, в течение которого значения массы вытекающего экструдата при заданной температуре эксперимента изменялось не более, чем на 15%. По полученным данным видно, что коэффициент термостабильности вторичного полистирола уменьшается при длительной его выдержке, а время его термостабильности наименьшее среди всех композиций (10 минут). Введение ПЭвт в ПСвт приводит к повышению времени термостабильности и при соотношении ПСвт/ПЭвт 20/80 время термостабильности составляет больше 20 минут.

Введение компатибилизатора в смесь вторичных термопластов позволяет увеличить время термостабильности свыше 20 минут, что говорит о повышенной термостабильности данных смесей.

Заключение

В работе показано влияние различных соотношений вторичных термопластов и компатибилизатора на технологические свойства их смесей. Введение более 50 масс.% вторичного полиэтилена во вторичный полистирол приводит к повышению текучести расплавов данных смесей, а также к повышению времени термостабильности. При дополнительном введении компатибилизатора достигаются наибольшие значения технологических параметров, что показывает повышение совместимости изначально несовместимых полимеров.

Список литературы

1. Елубай М.А., Несмеянова Р.М., Султангазиева С.А. О переработке отходов термопластичных полимеров // Наука и техника Казахстана. 2020. № 3. С. 38-45.
2. Адырхаева Э.А. Российский рынок пластиковых отходов // Форум молодых ученых. 2019. №2 (30). С. 62-68.
3. Петросян В.С., Шипелов А.Е., Шувалова Е.А. Полимерные твердые коммунальные отходы в окружающей среде и методы их переработки // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2021. Т. 63. № 2. С. 220-231. DOI 10.31857/S2308114721020072.

4. Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications / Narinder Singh [et al.] // Composites Part B. 2017. P. 409-422.
5. Валиуллина А.М. Загрязнение окружающей среды полимерными отходами. Методы утилизации полимеров // Научно-практические исследования. 2020. № 8-7(31). С. 7-9.
6. Николаев А.А. О технологиях сортировки и переработки строительных отходов // ТБО. Обращение с отходами. 2021. № 8(182). С. 36-39.
7. Перспективы повторной переработки отходов одноразовой упаковки / И.А. Кирш [и др.] // Health, food & biotechnology. 2022. Т. 4. № 2. С. 31-47. DOI: 10.36107/hfb.2022.i2.s149
8. Абрамов В.В., Чалая Н.М. Основные источники образования пластмассовых отходов и организационно-технические аспекты их вторичного использования в России // Пластические массы. 2019. №1-2. С. 66-69.
9. Фомина Н.Н., Хозин В.Г. Компатибилизация смесей полимеров при переработке отходов изделий из термопластов // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13. № 4. С. 229-236. DOI: 10.15828/2075-8545-2021-13-4-229-236
10. Leszek A. Utracki, Charles A. Wilkie. Polymer Blends Handbook. Second Edition. Springer New York Heidelberg Dordrecht London. 2014. P. 2390.
11. Лавров Н.А., Белухичев Е.В. Теоретические основы и механизмы совмещения полимеров // Пластические массы. 2023. № 5-6. С. 8-11. DOI: 10.35164/0554-2901-2023-5-6-8-11
12. Физико-механические и технологические характеристики композиционных материалов на основе смесей вторичных термопластов / А.А. Тимофеев [и др.] // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук. 2020. Т. 65. № 2. С. 162-169. DOI:10.29235/1561-8358-2020-65-2-162-169
13. Andrea Dorigato. Recycling of polymer blends // Advanced Industrial and Engineering Polymer Research. 2021. № 4. P. 53-60.
14. Krasnov K.V., Chalaya N.M., Osipchik V.S. The modification of blend composites based on thermoplastic elastomers // International Polymer Science and Technology. 2016. V. 43. №. 9. P. 43-46. DOI 10.1177/0307174x1604300908
15. Модификация полимерных смесей с сополимерами для получения полимерных композиций с улучшенными деформационно-прочностными характеристиками / И.С. Тверитникова [и др.] // Health, Food & Biotechnology. 2019. Т. 1. № 3. С. 92-105. DOI:10.36107/hfb.2019.i3.s251
16. Károly Dobrovsky, Ferenc Ronkay. Investigation of compatibilization effects of SEBS-g-MA on polystyrene/polyethylene blend with a novel separation method in melted state // Polymer Bulletin. 2016. Vol. 73. P. 2719-2739. DOI:10.1007/s00289-016-1618-2
17. Исследование реологического поведения марок АБС-пластика для производства филаментов для 3D печати методом послойного наплавления / О.И. Абрамушкина [и др.] // Пластические массы. 2021. №5-6. С. 29-35. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-29-35

УДК 678.073-416:629.733

Ефремова А.А., Сергеева А.М., Чалая Н.М., Лобанов В.Н., Цапенко И.Н.

Изучение свойств пленочного материала на основе полифениленсульфида для многослойных конструкций в воздухоплавательной техникеЕфремова Антонина Александровна – студентка магистратуры 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс, aefr1999@gmail.com;

Сергеева Анна Михайловна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Чалая Наталья Михайловна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Лобанов Валерий Николаевич – инженер-технолог;

Цапенко Игорь Николаевич – генеральный директор;

АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик».

Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом 20.

Представлены результаты исследований изменений прочностных свойств плёнок из термостойкого полифениленсульфида в широком интервале заданных температур выдержки и времени температурных воздействий. Выявлены наиболее приемлемые термостойкие полимерные плёнки для использования их в надувных конструкциях воздухоплавательной техники. Оценены эксплуатационные параметры исследуемых материалов в заданном температурном и временном интервале исследований.

Ключевые слова: полифениленсульфид, плёнки из полифениленсульфида, прочность, термостойкость, комбинированные полимерные материалы.

Study of the properties of film material based on polyphenylene sulfide for multilayer structures in aeronautical engineeringEfremova A.A.¹, Sergeeva A.M.¹, Chalaya N.M.¹, Lobanov V.N.², Tsapenko I.N.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²JSC MIPP-NPO «Plastic», Moscow, Russian Federation

The results of studies of changes in the strength properties of films made of heat-resistant polyphenylene sulfide are presented in a wide range of specified holding temperatures and temperature exposure times. The most suitable heat-resistant polymer films for use in inflatable structures of aeronautical equipment have been identified. The operational parameters of the materials under study were assessed in a given temperature and time interval of research.

Keywords: polyphenylene sulfide, polyphenylene sulfide films, strength, heat resistance, combined polymer materials.

Введение

Высокопрочные термостойкие полимерные плёнки используются для создания многослойных конструкций для воздухоплавательной техники.

Многослойные конструкции являются одним из видов композиционных материалов. Комбинированные многослойные материалы – системы на базе полимерных пленок и различных слоёв других материалов (тканей, бумаги, фольги и т.д.), соединённых адгезивами [1]. Такое сочетание слоёв позволяет задать материалу определённый комплекс свойств, который будет сохраняться при эксплуатации материала.

Полимерные пленки используются как внешний и барьерный слой за счет своей эластичности и низкой газопроницаемости. В случае использования полифениленсульфида (ПФС) материал приобретает такие свойства, как высокая механическая прочность, химическая стойкость практически ко всем органическим и неорганическим веществам [2]. Также ПФС обладает высокой термостойкостью – до 450 °C [3, 4].

За счет таких свойств ПФС нашел широкое применение в автомобильной промышленности и самолетостроении в качестве аналога металлическим сплавам. Широкое применение нашли и композиции,

где в качестве наполнителя используется стекловолокно, для них подробно изучено поведение при повышенных температурах [5].

При этом свойства пленок на основе ненаполненного ПФС недостаточно изучены, поэтому целью данной работы является изучение поведения полифениленсульфидных пленок, разной толщины, в широком температурном и временном интервале с целью их дальнейшего использования при разработке комбинированных материалов для воздухоплавательной техники.

Объекты и методы исследования

В качестве функциональных слоёв комбинированного многослойного материала были выбраны следующие материалы – пленки на основе полифениленсульфида марки Litefilm P толщиной 125 мкм и опытные образцы, представленные АО «МИПП-НПО «Пластик», толщиной 60 и 100 мкм. Представленные материалы были получены методом плоскощелевой экструзии.

Перед созданием комбинированных материалов с заданным комплексом свойств, которые будут сохраняться в температурном интервале от минус 50 °C до плюс 180 °C, необходимо определить поведение составляющих слоёв в тех же условиях. В качестве контрольных температурно-временных точек были

выбраны следующие параметры: 25 °С; минус 50 °С, 48 часов; + 90 °С, 48 часов; + 120 °С, 1 час; + 180 °С, 30 минут. Были проанализированы результаты испытаний физико-механических свойств пленок после температурно-временного воздействия. Испытания проводили при температуре 23 °С.

Определение прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве пленок производилось в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение». Заранее подготовленные образцы пленок размером 10x150 мм кондиционировались в течение 24 часов при температуре 23±2 °С и относительной влажности воздуха 50%. Расстояние между зажимами во всех опытах составляло 50 мм, скорость движения зажимов - 25 мм/мин.

Экспериментальная часть

При температурах от минус 50 °С до плюс 120 °С прочность при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 60 мкм оставалось на одном уровне (рис. 1), среднее значение – 65 МПа. При температуре 180 °С прочность возрастает на 53% и составляет 100 МПа.

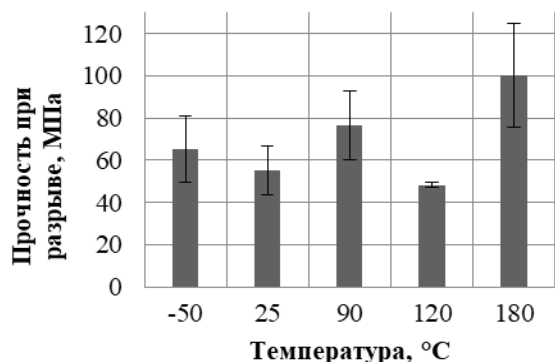


Рис. 1. Изменение прочности при разрыве после температурного воздействия на ПФС пленку толщиной 60 мкм

Такое возрастание прочности вероятно можно объяснить явлением процесса «холодной» кристаллизации. При температурах, превышающих температуру стеклования, начинается кристаллизация. При 180 °С скорость образования кристаллитов максимальна для исследуемого диапазона температур, поэтому образование кристаллической решетки ведет к такому значительному повышению прочности.

Относительное удлинение остается практически неизменным в том же диапазоне температур - от минус 50 °С до плюс 120 °С и составляет 4%. При температуре 180 °С удлинение возрастает до 5%, что связано с релаксацией аморфной части и снижению влияния остаточных напряжений, которые возникают в процессе формирования пленки (рис. 2).

Аналогичный результат получается при изучении поведения прочностных характеристик пленки на основе ПФС толщиной 100 мкм (рис. 3 и рис. 4).

Прочность пленки на основе ПФС толщиной 100 мкм сначала неизменна и ее значение находится на уровне 45 МПа, затем при 180 °С возрастает на 51% и составляет 68 МПа. Относительное удлинение при

разрыве составляет также 4 %, а после кристаллизации возрастает до 5,2%.

Сравнив результаты физико-механических характеристик исследованных пленок, показано, что опытные образцы пленки ПФС толщиной 60 мкм обладают высокой прочностью по сравнению с плёнками толщиной 100 мкм (65 МПа при толщине 60 мкм, 45 МПа при толщине 100 мкм), вероятно, из-за уменьшения степени ориентации макромолекул плёнок толщиной 100 мкм.

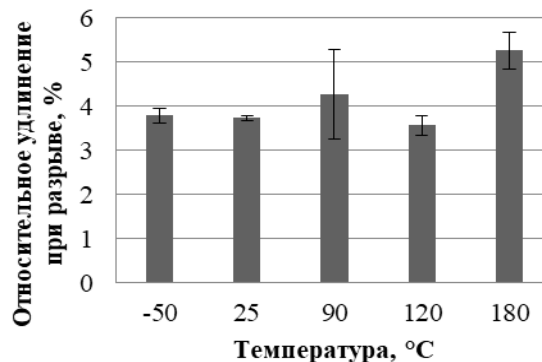


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 60 мкм

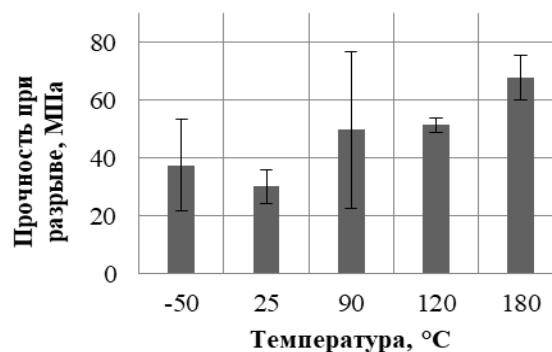


Рис. 3. Изменение прочности при разрыве пленки ПФС толщиной 100 мкм после температурного воздействия

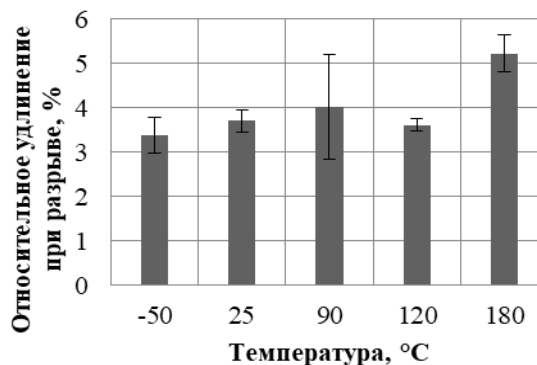


Рис. 4. Изменение относительного удлинения при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 100 мкм

При изучении свойств пленки вдоль и поперёк на основе ПФС марки Litefilm P толщиной 125 мкм прочность при разрыве также до кристаллизации оставалась неизменной и составила в среднем 57 МПа, а после кристаллизации возросла до 85 МПа (рис. 5); увеличение прочности произошло на 51%.

Относительное удлинение данной пленки выше, чем у предыдущих – 4,3 % до «холодной» кристаллизации и 6,2% после (рис. 6).

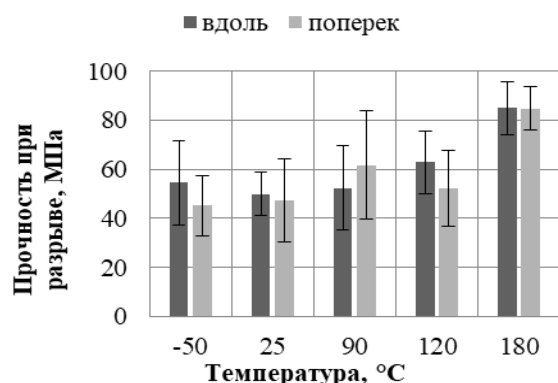


Рис. 5. Изменение прочности при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 125 мкм после температурного воздействия

Во время испытания на растяжение вероятно наблюдалось образование кристаллической структуры при растяжении пленок, так как образцы плёнок изменяли цвет от прозрачного до непрозрачного. Растяжение пленки ведет к молекулярной перегруппировке цепей, что в свою очередь влияет на образование ориентированных кристаллических структур.

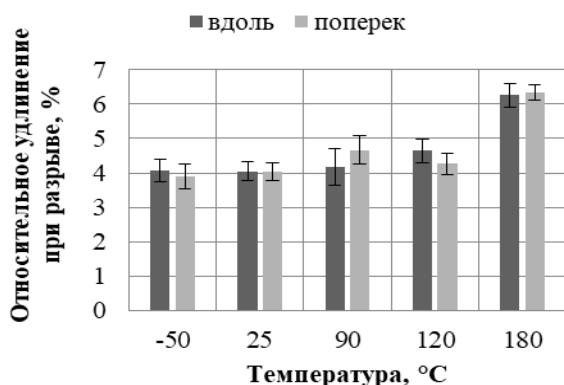


Рис. 1. Изменение относительного удлинения при разрыве пленки на основе ПФС толщиной 125 мкм

Образование данных структур ведет к увеличению жесткости и стабильности в направлении растяжения. Вероятно, это связано с фибриллярными и шпикетными структурами. Возможно, идет образование сложных ламелей через определенное расстояние на фибриллярном ядре, но это требует дополнительного изучения структуры образцов плёнок. Образование кристаллической структуры наблюдалось при растяжении пленки как вдоль линии ориентации, так и поперек.

В интервале температур от минус 50 °C до плюс 90 °C, где время температурного испытания максимально и составляло 48 часов, все выбранные пленки практически не изменили своих физико-механических свойств. При выдержке плёнок при температуре +120 °C и времени воздействия 1 час исследуемые пленки также

не утратили своих высоких значений прочности при разрыве.

При выдержке плёнок при температуре +180 °C и минимальном времени воздействия, которое составило 30 минут, удалось достичь повышения прочности при разрыве в 1,5 раза в результате кристаллизации, а также повысить эластичность материала за счет релаксации остаточных напряжений (относительное удлинение пленок ПФС с толщинами 60 и 100 мкм изменилось с 4% до 5,2%, для толщины 125 мкм от 4,3% до 6,2%).

Заключение

В ходе исследования пленок на основе ненаполненного полифениленсульфида установлено, что их механические показатели в интервале температур от минус 50 °C до плюс 120 °C не изменяются, а при плюс 180 °C их прочность возрастает на 51–53% от начального значения. Предварительная термообработка материала позволяет повысить и деформационные свойства пленок на основе ПФС.

При изучении влияния толщины на физико-механические показатели было выявлено, что прочность пленки на основе ПФС толщиной 60 мкм выше, чем прочность плёнки толщиной 100 мкм примерно в 1,6 раза и не изменяется при толщине плёнки 125 мкм, такая же разница в прочности сохраняется и после кристаллизации. При этом толщина пленки практически не повлияла на относительное удлинение: после термообработки данный показатель увеличивается и не зависит от толщины.

Исходя из полученных результатов, пленки на основе полифениленсульфида можно применять для соединения с различными подложками для создания термостойких материалов после предварительной термообработки при температурах, превышающих температуру стеклования. Для обеспечения большей прочности и меньшего удельного веса комбинированного полимерного материала можно рекомендовать использовать пленки ПФС толщиной 60 мкм.

Список литературы

1. Иваненко Т.А., Каракашьян З.З. Комбинируем свойства полимерных плёнок // Пластикс. № 6. 2007. С. 73-79.
2. Полифениленсульфид: свойства, применение, переработка / А.Х. Саламов [и др.] // Материалы XIII Международной научно-практической конференции, посвященной памяти выдающегося ученого России в области высокомолекулярных соединений, заслуженного деятеля науки РФ и КБР Микитаева А.К. «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2017. С. 208-211.
3. The study of TIM polymer composite materials thermal conductivity / Zemlyanskaya A.P. [et al.] // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2019. Vol. 2174. №. 1. 020191. 5 p.
4. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, СПб.: Профессия, 2006.– 624 с.
5. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Свойства и применение стеклонеполненных полифениленсульфидов // Российский химический журнал. 2020. Т. 64. №. 4. С. 3-19.

УДК 667.621.223.62-761:621.792

Калинина Н.К., Прохорова Е.В., Столяров В.Д., Костромина Н.В., Давидьянц Н.Г.

Композиционные защитные покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена и портландцемента

Калинина Нина Константиновна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

kalininaNK@yandex.ru;

Прохорова Екатерина Владимировна – выпускница бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Столяров Владислав Дмитриевич – ассистент кафедры общей химической технологии;

Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Работа посвящена разработке и изучению свойств композиционных защитных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена и портландцемента. Разработаны составы композиций, изучены технологические и эксплуатационные свойства полимера, а также стойкость покрытия к действию влаги. Полученную устойчивую эмульсию можно использовать при нанесении на различные поверхности для создания прочной, водоотталкивающей пленки.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, портландцемент, адгезия, защитные покрытия.

Composite protective coatings based on chlorosulfated polyethylene and portland cement

Kalinina N.K., Prokhorova E.V., Stolyarov V.D., Kostromina N.V., Davidyants N.G.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work is devoted to the development and study of the properties of composite protective coatings based on chlorosulfated polyethylene and Portland cement. The compositions of the compositions were developed, the technological and operational properties of the polymer were studied, as well as the resistance of the coating to moisture.

Keywords: chlorosulfated polyethylene, portland cement, adhesion, protective coatings.

Введение

Бетонные конструкции не случайно являются основным используемым материалом для строительной отрасли. Сочетание долговечности, прочности и относительной дешевизны делают данный материал незаменимым. Однако, при всех положительных качествах, без должной защиты поверхности бетонного фундамента или плитки действие внешних факторов в итоге приводит к их разрушению. Причинами растрескивания, выветривания, истирания, выщелачивания бетонных конструкций в основном является воздействие окружающей среды. Из-за высокой пористости в застывший бетон может проникать CO_2 из воздуха, образуя карбонат кальция, который отрицательно влияет на прочность структуры. В условиях сильных перепадов температур задерживающаяся во внешних порах вода при замерзании образует микротрещины, которые также нарушают целостность материала. Именно поэтому очень важно обеспечивать бетонные поверхности дополнительной защитой в виде специальных покрытий [1-2].

Несмотря на довольно широкий спектр доступных к выбору полимерных покрытий, используемых для эффективной защиты поверхности самых разнообразных материалов, в число которых входят различные металлические поверхности, дерево и т.д., разработки в данной отрасли до сих пор остаются актуальными, особенно в области модификации уже существующих покрытий и

исследовании свойств получаемых композитов на их основе [3-4].

В настоящее время одним из перспективных направлений развития в области разработки композиционных материалов является получение полимерных композиционных материалов с комбинированной полимерцементной матрицей.

Полимерцементные материалы представляют собой композиты, матрицей которых является каркас, образованный продуктами гидратации минерального компонента, с распределенной в ней затвердевшей полимерной частью. Свойства получаемых материалов зависят от многих факторов: качества цемента, вида полимера, полимерцементного соотношения (П/Ц), водоцементного соотношения (В/Ц) и др. [5-7].

Широкое распространение в качестве основы для пленочных материалов и покрытий получили хлорсульфированные полиолефины (ХСПЭ) благодаря комплексу свойств: сочетанию высокой химической стойкости, озоностойкости, низкой газо- и паропроницаемости, высокой эластичности, которая сохраняется и в спектре отрицательных температур. Однако, они имеют существенные недостатки, связанные с низкой прочностью и адгезией, слабой термостойкостью. Хлорсульфированный полиэтилен относится к категории каучуков специального назначения и в настоящее время основной областью его применения является производство лакокрасочных материалов и определенного количества резин [8].

Целью работы является разработка коррозионностойких полимерных композиционных материалов полимермодифицированного цемента с регулируемым сроком эксплуатации и изучение технологических и эксплуатационных свойств покрытий на его основе. В качестве укрепляющего агента использовался портландцемент, гидратируемый в ходе приготовления исследуемой смеси.

Экспериментальная часть

В качестве основных объектов исследования выбраны: портландцемент марки М-500 Д0; хлорсульфированный полиэтилен марки ХСПЭ-МК (ТУ 2211-063-56856807-05) производства ООО «Скоропусковский Синтез». Для изготовления покрытия использовали раствор ХСПЭ в толуоле с 50% концентрацией. В связи с тем, что данный раствор имел слишком высокую вязкость, для получения смеси с удовлетворительными технологическими свойствами (вязкостью) раствор разбавляли толуолом до достижения необходимой консистенции. Затем в композицию вводили портландцемент марки М500. Для равномерного распределения цементных частиц в растворе полимера использовали лабораторный смеситель. При перемешивании портландцемент добавляли порционно в небольших количествах. Перемешивание производили до тех пор, пока смесь не становилась абсолютно однородной. Для дальнейшей гидратации цемента в малых количествах добавляли воду. Вновь требовалось тщательное перемешивание до полного исчезновения капель жидкости с поверхности.

Соотношение воды подбирали таким образом, чтобы получившаяся в итоге еще незатвердевшая композиция могла быть равномерно распределена на поверхности подложки. Большое её количество

провоцирует преждевременное выпадение ХСПЭ в осадок в виде сгустков, что делает невозможным равномерное распределение полимера в массе. При добавлении воды стало заметно загущение смеси, а также изменение её цвета. Это наблюдение свидетельствовало о том, что процесс гидратации проходил успешно, так как градация цвета смеси от темно-зеленого к более светлой является индикатором степени этого процесса.

Образцы заливали в форму слоем до 1 см. Композицию выдерживали при комнатной температуре (23 °С) в течение 3-5 дней. Этого времени было достаточно для схватывания композиции и возможности проводить первичные испытания для оценки адгезионных характеристик покрытия. Через более длительный промежуток времени, приблизительно равный 28 дням, покрытие значительно упрочняется. Возможно, причиной тому служит длительный процесс затворения и созревания цементной составляющей [9-10].

Были получены образцы, содержащие различные соотношения полимера и портландцемента, а также различные вариации объема воды, влияющие на вязкость раствора, удобство нанесения на подложку, степень гидратации цемента. Образцы с содержанием цемента, превышающим количество полимера, показали неудовлетворительные результаты при визуальном осмотре. Они были хрупкими, имели большое количество пор не только в поверхностном слое, но и по всему объему покрытия. Также при извлечении образцов из алюминиевых форм, слой которых был около 1 см, даже спустя неделю, на дне образца были остатки воды, которая, по всей видимости, из-за прочного полимерного слоя и нерастворимого в воде толуола не смогла испариться или же вступить в контакт с цементом.

Данные по составу и полученные результаты сведены в таблицу 1.

Таблица 1. Прочность и относительное удлинение пленок при разрыве

Таблица 1. Прочность и относительное удлинение пленок при разрыве						
№	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Концентрация раствора ХСПЭ, %	Содержание цемента, % масс.	Соотношение В/Ц	Время после приготовления раствора, сутки
1	0,34	143	33	50	4:5	7
2	0,58	57		75		
3	0,18	119	30	50		
4	0,61	82		75		
5	1,03	133	33	50		28
6	0,87	125	30			

Как видно из таблицы 1, были исследованы различные соотношения Полимер/Цемент при соотношении Вода/Цемент 4:5. Наиболее прочной композицией является смесь 30%-ного толуольного раствора ХСПЭ с соотношениями компонентов: Полимер/Цемент 2/1. Количество воды составляло 80% от массы сухого цемента или же, переводя в массовые части, – 4:5.

На рисунке 1А представлена зависимость прочности при разрыве получаемых пленок от

массового содержания цемента в смеси. Из графиков видно, что чем больше цементной составляющей добавлялось в композицию, тем выше становилась прочность конечного образца при разрыве. Кроме того, отмечено, что при достаточно высоком содержании цемента, превышающем 70%, более интенсивное возрастание прочности происходит у плёнок, изготовленных на основе 30%-ного раствора ХСПЭ.

Рисунок 1Б отражает зависимость относительного удлинения при разрыве образцов от содержания цемента. Из графика видно, что при увеличении в составе смеси цементной составляющей относительное удлинение пленки при разрыве уменьшалось. В случае образца с содержанием 30%-ного раствора этот показатель уменьшается в меньших пределах. Это свидетельствует о том, что

полученные из раствора данной концентрации образцы обладают более эластичной структурой, а частицы портландцемента более равномерно распределены в массе полимера. Так как эти данные согласуются с данными рисунка 1, был сделан вывод о том, что образцы, включающие в свой состав 30% раствор ХСПЭ, представляют больший интерес для проведения дальнейших испытаний.

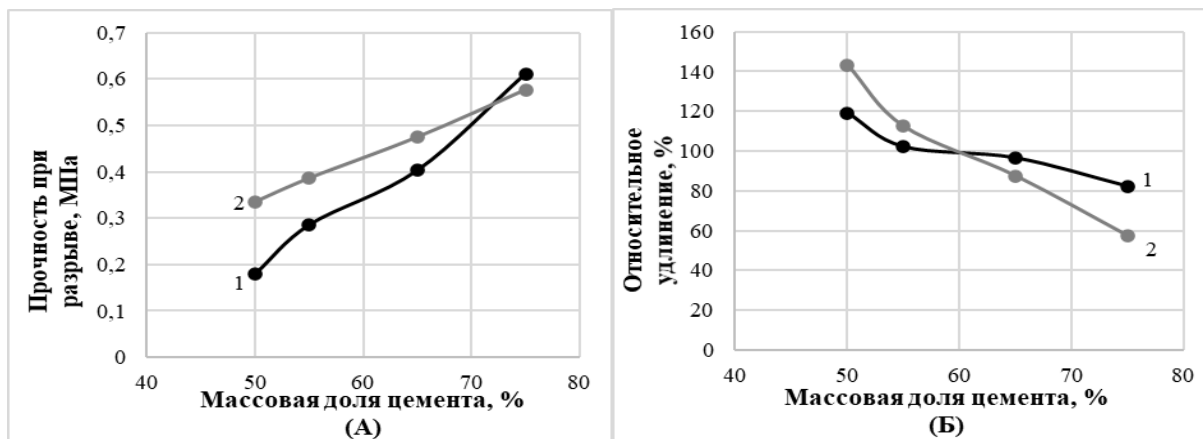


Рис. 1. Зависимости прочности (А) и относительного удлинения (Б) при разрыве образцов от массового содержания цемента в смеси композиций с 30% ХСПЭ (1) и 33% ХСПЭ (2)

Зависимость прочности образцов при разрыве от времени выдержки в воде представлена на рисунке 2.

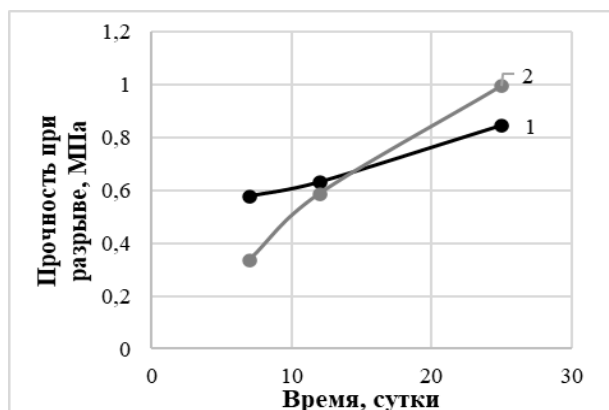


Рис. 2. Зависимость прочности при разрыве от времени выдержки в воде образцов композиций 30% p-p ХСПЭ + 50 масс.% ПЦ (1) и 30% p-p ХСПЭ + 50 масс.% ПЦ (2)

Данные рисунка 2 дают возможность выдвинуть предположение о том, что именно содержание полимера в смеси влияет на скорость гидратации цемента: чем быстрее произойдет этот процесс, тем скорее произойдет уплотнение полимерцементной пленки. Кроме того, из графика видно, что с увеличением времени происходит возрастание и прочностных характеристик. Это свидетельствует о том, что вследствие процесса созревания и затвердевания цементной составляющей, прочность композиции возрастает.

Определение адгезии полимерцементной пленки производили методом решетчатых надрезов, который

является качественным методом оценки покрытий (ГОСТ 15140-78). Производили надрезы покрытия в двух взаимно перпендикулярных направлениях с соблюдением заданного расстояния между линиями. Визуально с помощью лупы оценили состояние надрезанных квадратов.

Следует отметить, что при нанесении образца пленки на стальную пластинку и выдержки образца в течение нескольких дней, качественно установили, что адгезия к стали достаточно высокая – покрытие очень сложно снимается с поверхности подложки без помощи агрессивных концентрированных кислот.

Механизмом адгезии изученной пленки к бетону, реализуемом при сцеплении покрытия с цементным субстратом, выступает комбинация диффузионной и механической теорий. Предположено, что частицы смеси диффундируют в поверхность бетона. Молекулы одного вещества начинают растворяться в другом, что приводит к размытию границы раздела фаз, происходит «переплетение» молекул двух субстанций и постепенный переход от одного слоя к другому. С другой стороны, проникая в поры бетонной поверхности, полимерцементная смесь заполняет их и, возможно, образует своеобразные «зацепки» в этих углублениях. При дальнейшем созревании цементной составляющей композиции, возможна дополнительная закупорка этих пор. Мы предполагаем, что образовавшиеся сцепления дополнительно перекрываются верхним достаточно прочным слоем, что уменьшает их вероятность дальнейшего разрыва [11-12].

При проведении качественной оценки адгезии покрытия, нанесенного на бетонный брусок, методом решетчатых надрезов показано, что при надрезе края надреза гладкие, а покрытие абсолютно не

отслаивается от подложки. По данной методике по шкале, приведенной в ГОСТе, покрытию присвоен адгезионный балл равный 0, что является наивысшим показателем данной категории.

Определение водопоглощения полученного покрытия оценивали по наклону кривой зависимости водопоглощения воды от времени, что позволило выявить важную информацию о гигроскопических свойствах покрытия. Измеряли водопоглощение через 10, 30 мин, 1, 2, 3, 6 и 24 ч. нахождения образцов в воде (рис. 3).



Рис. 3. Изменение водопоглощения во времени полимерной пленки

Таким образом, при оценке водопоглощения покрытия установлено, что данный показатель не превышает 1%, что является удовлетворительным для антикоррозионного защитного покрытия.

Заключение

Разработаны рецептура и технология получения полимерцементного композиционного материала с использованием хлорсульфированного полиэтилена и портландцемента. Основные сферы применения полученного материала — гидроизоляция бетонных поверхностей, изготовление наливных полов.

Установлено, что добавление в раствор ХСПЭ в толуоле портландцемента и воды образуется устойчивая эмульсия, которую можно использовать

при нанесении на различные поверхности для создания прочной, водоотталкивающей пленки.

Список литературы

1. Технология сухих строительных смесей: учебное пособие / В. И. Корнеев [и др.] // 5-е изд. Санкт-Петербург: Лань, 2024. 372 с.
2. Использование полимерного модификатора для повышения качества гипсового вяжущего / Н.В. Костромина [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2017. № 8. С. 13-17.
3. Полимерное покрытие на основе хлорсульфированного полиэтилена системы IN CLAD / В.А. Корнев [и др.] // Наука, техника и образование. 2015. № 8 (14). С. 13-14.
4. Заикин А.Е. Полимерные композиционные материалы: учебное пособие / А.Е. Заикин. — Казань: КНИТУ, 2018. 292 с.
5. Прут Э.В. Термопластичные эластомеры: инновации и потенциал / Э.В. Прут // Инноватика и экспертиза. 2013. № 1 (10). С. 68-75.
6. Джанкулаев А.А. Применение полимербетонов в строительстве // Вопросы науки и образования. 2021. № 3 (128). С. 44-46.
7. Свечкарев И.Н. Полимербетон, область применения // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 27. С. 998-1002.
8. Полимерные модификаторы для гидроизоляционных битумных материалов / Н.К. Калинина [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 6. С. 20-23.
9. Выдрина Т.С. Химия и физика высокомолекулярных соединений. — 1-е изд. — Екатеринбург: Редакционно-издательский отдел УГЛУТУ, 2014. 38 с.
10. Гумаров А.Х., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Модифицированные покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 12. С. 20-25.
11. Варламов А.А. Исследование особенностей поведения полимербетонов // Вестник науки и образования. 2018. Т. 4. № 3. С. 1-8.
12. Айткалиева Г.С., Утетилеуов Е.И. Полимербетоны: достоинства и недостатки // Наука и техника Казахстана. 2018. № 4. С. 70-73.

УДК 541.64:547.241

Карпова Е.А., Сысоев А.А., Железцова П.С., Солдатов М.А.

Изучение гелеобразования гексахлорциклотрифосфазена и пиперазина при различных соотношениях мономеров

Карпова Екатерина Андреевна – ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, EkaterinaAKarpova@mail.ru;

Сысоев Александр Андреевич – магистрант 2 курса кафедры общей и неорганической химии;

Железцова Полина Сергеевна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Солдатов Михаил Александрович – к.х.н., доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В настоящей работе изучено влияние соотношения мономеров на процесс получения и химический состав сшитых пиперазинсодержащих фосфазеновых полимеров. Было установлено, что в условиях недостатка бифункционального агента наблюдается значительное отклонение реального гелеобразования от классической теории Флори.

Ключевые слова: гексахлорциклотрифосфазен, пиперазин, сшитые полимеры, теория гелеобразования Флори

Study of the three-dimensional polycondensation of hexachlorocyclotriphosphazene and piperazine at different monomer ratios

Karpova E.A., Sysoev A.A., Zheleztsova P.S., Soldatov M.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this paper, the influence of monomer ratio on the process of preparation and chemical composition of cross-linked piperazine-containing phosphazene polymers was studied. It was found that under conditions of bifunctional agent deficiency a significant deviation of the real gelation from the classical Flory theory was observed.

Key words: hexachlorocyclotriphosphazene, piperazine, cross-linked polymers, Flory's gelation theory.

Введение

Органический синтез является важной сферой современной промышленности и направлен на производство широкого спектра продуктов. Эта отрасль затрагивает нефтепереработку, получение различных углеводородов, смазочных материалов, мономеров для производства полимерных материалов, поверхностно-активных веществ, красителей и т.д. Основной тенденцией в области органического синтеза является создание твердотельных эффективных селективных катализаторов, позволяющих оптимизировать процессы производства целевых продуктов, повышая их выход, чистоту, снижая количество побочных процессов и в ряде случаев сокращая конечную себестоимость. Гетерогенный катализ позволяет избежать проблем, характерных для гомогенных условий получения различных веществ. К ним относят низкий срок службы растворимых каталитических систем, необходимость дополнительных стадий выделения катализатора, загрязненность конечного продукта. Кроме того, поскольку чаще всего в гомогенных процессах применяют соли металлов, остро стоит вопрос об их высокой токсичности, безопасности для окружающей среды и экологичности [1].

Сшитые пористые полимерные системы активно рассматриваются в качестве материалов гетерогенных каталитических систем. Благодаря своей трехмерной сетке они являются

нерастворимыми, что обеспечивает легкость их выделения и последующей регенерации. Пористая структура таких материалов приводит к увеличению площади поверхности контакта катализатора и реакционной массы, тем самым повышая эффективность процесса синтеза. Однако большинство применяемых на данный момент трехмерных полимерных материалов имеет органическую природу, что накладывает ряд ограничений на их применения. Перспективным вопросом в данной сфере является разработка новых элементарноорганических сшитых полимерных материалов. Их неорганическая природа основной полимерной цепи обуславливает повышенный диапазон рабочих температур, высокую химическую стойкость, устойчивость к различным видам изучения, а также особые механические свойства [2].

Сшитые материалы на основе циклических фосфазенов рассматриваются в качестве соединений для создания антигорючих вспучивающихся покрытий, высокочувствительных флуоресцирующих материалов, сорбентов и экстрагентов, катализаторов и пр. Особый интерес в области катализа вызывают аминзамещенные линейные и циклические фосфазены, поскольку наличие атомов азота обуславливает их собственную каталитическую активность. В частности, такие системы показали свою эффективность в реакциях полимеризации с раскрытием цикла [3-4], кросс-сочетания [5], каталитического превращения

углекислого газа в циклические карбонаты [2] и в синтезе 1-метилпиррола и его интермедиатов [6]. Дополнительными преимуществами применения органозамещенных фосфазенов являются их экологичность, безопасность и синтетическая гибкость.

До сих пор в литературе слабо изучены продукты взаимодействия гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и пиперазина, отсутствуют данные ЯМР-спектроскопии полученных материалов, а, следовательно, не подтверждена химическая структура продуктов. Кроме того, на данный момент не была изучена зависимость физических свойств и химического строения сшитых фосфазеновых аминозамещенных производных от параметров проведения синтеза, в частности – параметров гелеобразования/сшивки. В литературе также нет данных о возможности получения гексапиперазинциклотрифосфазена, а, следовательно, не доказана возможность осуществления полного замещения атомов хлора в структуре исходного мономера.

Целью данной работы являлось получение высокопористого пиперазинсодержащего сшитого материала на основе циклического фосфазена и изучение параметров, влияющих на физико-химические характеристики полученного продукта.

Изучение параметров гелеобразования системы тример-пиперазин имеет не только теоретическое, но и практическое значение, поскольку полученные закономерности могут быть в дальнейшем экстраполированы на аналогичные системы B_6-A_2 , где B_6 – гексафункциональный ГХФ, A_2 – любой бифункциональный сшивающий агент.

Объекты и методы исследования

Создание пористой структуры требует наличия негибких жёстких соединительных блоков, таких как, например, циклические фрагменты, чтобы избежать схлопывания пор и обеспечить возможность загрузки желаемых соединений. Также для образования полимерной пористой структуры необходимо наличие у используемых мономеров двух и более функциональных групп.

ГХФ обладает циклическим строением и имеет шесть реакционноспособных групп $P-Cl$, что приводит к высокой плотности сшивки конечного продукта, в то время как пиперазин выступает в качестве малотоксичного и безопасного бифункционального сшивающего агента. Наличие неподеленной электронной пары азота в составе заместителя обеспечивает потенциальную каталитическую активность материала, алициклическое строение оказывает влияние на формирование пор, а связь $P-N$ – биоразлагаемость полученного полимера.

ИК-спектры сшитых образцов линейных органофосфазенов были получены с помощью ИК-спектрометра Nicolet 380L с приставкой НПВО в интервале частот от 4500 см^{-1} до 350 см^{-1} .

Исследование поверхности полученных материалов, в том числе определение морфологии и

элементного состава, проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy. Разрешающая способность электронного микроскопа составляет 3 нм (30 кВ); 8 нм (3 кВ); 15 нм (1 кВ). Поддерживаемое микроскопом увеличение лежит в диапазоне от $\times 5$ до $\times 300000$, а ускоряющее напряжение 0,5 – 30 кВ. Диапазон элементов анализатора от Na до U, разрешение для Mn K – 127 эВ, разрешение C Ka – 50 эВ, разрешение для F Ka – 57 эВ, отношение линий L/K для Ni 1,08.

Экспериментальная часть

Для изучения влияния соотношения исходных мономеров на процесс гелеобразования и на химическое строение конечного продукта были получены четыре образца сшитых продуктов с молярными соотношениями ГХФ:пиперазин = 1:3, 1:5, 1:7 и 1:20.

Общая методика синтеза сшитых пористых материалов на основе пиперазина и циклического фосфазена. В трехгорлую круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником и якорем магнитной мешалки, последовательно загружали пиперазин и 70 мл диоксана. Раствор выдерживали при перемешивании до полного растворения мономера, после чего в смесь последовательно приливали 1,2 мл (0,0086 моль) триэтиламин (ТЭА) и заранее приготовленный раствор 1,0 г (0,0029 моль) ГХФ в 30 мл (0,3516 моль) диоксана. Реакционную массу выдерживали при комнатной температуре в течение 15 минут, после чего начинали выдержку при температуре 80°C в течение 3 суток. Полученную суспензию светло-желтого цвета фильтровали на фильтре Шотта при пониженном давлении в токе аргона. Осадок дважды промывали 15 мл диоксана и сушили на роторном испарителе при пониженном давлении и $T=60^\circ\text{C}$. После чего осадок промывали 20 мл дистиллированной воды для удаления водорастворимых примесей и повторно сушили на роторном испарителе. Образование сшитых структур подтверждается нерастворимостью полученного светло-коричневого продукта. Порошок не растворим в воде, этаноле, дихлорметане, ацетоне, хлороформе.

Для очистки продукта от остатков золь-фракции использовали аппарат Сокслета, в качестве растворителя был выбран диоксан. Полученный светло-коричневый осадок сушили от остатков растворителя с помощью роторного испарителя, после чего дополнительно вакуумировали на мембранном насосе при $T=100^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

Из маточного раствора, оставшегося после удаления порошка, с помощью роторного испарителя при пониженном давлении и $T=60^\circ\text{C}$ удаляли диоксан.

Результаты и их обсуждение

Процесс трехмерной поликонденсации описан различными теориями, каждая из них имеет ряд ограничений. В настоящей работе была изучена возможность применения теории трехмерной поликонденсации Флори, согласно которой

диапазоны гелеобразования описываются уравнением (1) [7]:

$$\frac{1}{(a-1)(b-1)} \leq \frac{a \cdot x}{b} \leq (a-1)(b-1), \quad (1)$$

где a и b – функциональности исходных мономеров в порядке возрастания;

x – мольное соотношение мономеров.

В данной работе рассматривалась система типа B_6-A_2 на примере взаимодействия гексафункционального ГХФ и бифункционального пиперазина. Уравнение образования сшитого полимера представлено на рисунке 1.

Согласно теории Флори гелеобразование в данной системе должно происходить в диапазоне $0,6 \leq x \leq 15$. При этом в системах, где $x > 15$, основным продуктом должен являться гексапиперазинциклотрифосфазен.

Для изучения оптимальных условий гелеобразования, а именно молярных соотношений мономеров, были получены различные сшитые структуры (табл.1).

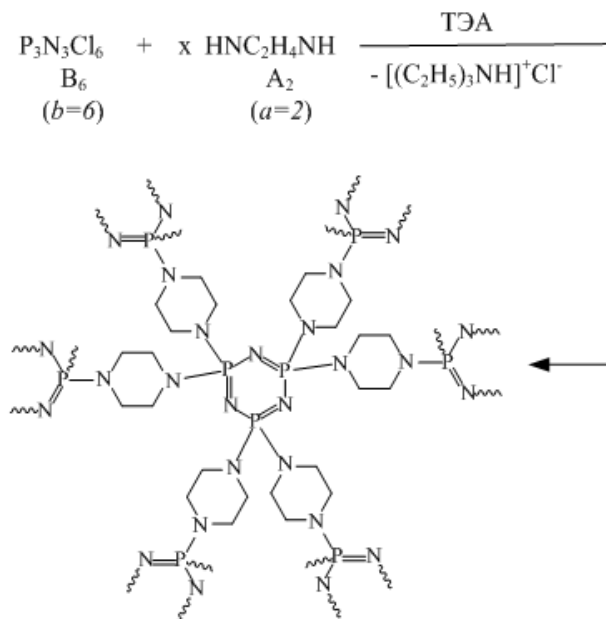


Рис. 1. Схема получения сшитых полимеров на основе ГХФ и пиперазина при различных мольных соотношениях x

Таблица 1. Результаты гравиметрического анализа продуктов гелеобразования

Соотношение ГХФ:пиперазин	Масса растворимых в диоксане продуктов*, г	Масса продуктов промывки**, г	Потеря массы полимера в результате экстракции, г	Выход, %
1:3	0,3941	1,1614	0,0298	101
1:5	0,0875	1,6736	0,0628	126
1:7	0,0503	2,4641	0,0916	87

*после упаривания маточного диоксанового раствора

**после промывки сшитого полимера водой

Полученные сшитые полимеры были проанализированы с помощью ИК-спектроскопии (рис.2). Протекание реакции замещения во всех случаях подтверждается присутствием сигналов, характерных для $P=N$ связи фосфазенового кольца (1200 см^{-1}) и сигналов исходного пиперазина. Примечательно, что на всех спектрах присутствуют сигналы остаточных $P-Cl$ связей (597 и 510 см^{-1}). Наличие атомов хлора во всех случаях указывает на неполное замещение на фрагменты пиперазина, что в первую очередь обусловлено недостаточным количеством аминов для одновременного протекания процессов нуклеофильного замещения и связывания выделяющегося хлороводорода, из-за чего пиперазин, который должен был идти на замещение, тратится на акцептирование атомов хлора.

Недостаток сшивающего агента при $x=3$ приводит к образованию большого количества линейных структур вида $[P_3N_3Cl_4(C_2H_4N)_2]_n$ и низкомолекулярных растворимых продуктов реакции, что подтверждается результатами гравиметрического анализа. Для $x=5$ и $x=7$ преимущественными продуктами будут являться сшитые структуры с возможным строением $[P_3N_3Cl_3(C_2H_4N)_3]_n$ и $[P_3N_3Cl_2(C_2H_4N)_4]_n$.

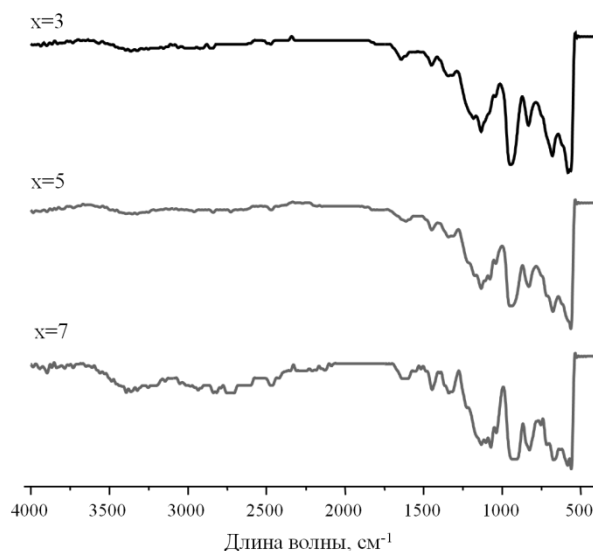


Рис.2. ИК-спектры гелей, полученных при различном соотношении ГХФ:пиперазин

Элементный состав полученных материалов установлен методом СЭМ (табл.2). Наличие атомов кислорода в результатах может быть обусловлено протеканием гидролиза $P-N$ и $P-Cl$ связей из-за воздействия воды и влаги воздуха. Еще одной причиной присутствия O в составе продуктов могут являться молекулы использованного растворителя – диоксана.

Таблица 2. Данные СЭМ полученных фосфазенсодержащих гелей

Элемент	Экспериментальное значение, % масс.			Теоретическое значение, % масс.			Экспериментальное значение, % атом.			Теоретическое значение, % атом.		
	x=3	x=5	x=7	x=3	x=5	x=7	x=3	x=5	x=7	x=3	x=5	x=7
C	33,85	38,19	36,62	13,60	20,25	26,82	42,49	47,94	47,05	25,00	33,33	40,00
N	30,33	26,14	31,06	19,82	23,63	27,37	32,66	28,14	34,22	31,25	33,33	35,00
O	16,17	14,64	7,18	0,00	0,00	0,00	15,24	13,8	6,93	0,00	0,00	0,00
P	14,44	12,65	13,57	26,35	26,16	25,98	7,03	6,16	6,76	18,75	16,67	15,00
Cl	3,85	7,32	11,57	40,23	29,96	19,83	1,64	3,11	5,04	25,00	16,67	10,00

Как видно по данным СЭМ, при увеличении количества бифункционального агента вопреки ожиданиям наблюдается выраженный рост содержания хлора (рис. 3). Одно из возможных объяснений данного явления – высокая скорость гелеобразования при больших количествах аминного заместителя. В таком случае трехмерная структура образуется до достижения максимальной степени замещения. В результате формирования плотной полимерной сетки и выпадению полимера из зоны реакции существенный вклад в процесс замещения вносят пространственные и диффузионные ограничения. Иными словами, затрудняется подход нуклеофильного заместителя к оставшимся P-Cl в составе полученного геля. Еще одной причиной данного явления является высокая нуклеофильность атома азота фрагмента -P-N-(C₄H₉)-, которая способна выступать в роли более эффективного, чем свободный пиперазин, акцептором хлороводорода. По этой причине с ростом содержания таких звеньев в системе наблюдается больше молекул HCl, которые удерживаются непосредственно гелем.

Частота сшивки напрямую зависит от степени замещения пиперазином, а, следовательно, в плотных трехмерных сетках ожидается увеличение содержания углерода и азота. В полученных гелях с ростом x такой закономерности не наблюдается. Одной из возможных причин данного явления может являться большое количество примесных соединений в составе геля: следы растворителя (диоксана), свободного пиперазина и аммонийных солей. Из-за их присутствия наблюдается повышенное по сравнению с расчетным содержание углерода, что не позволяет сделать выводы о реальном количестве данного элемента в системе.

При этом массовая доля хлора во всех образцах во много раз меньше ожидаемого, что подтверждает теорию гидролитического разрушения чувствительной связи фосфор-хлор, а в совокупности со сниженным количеством атомов фосфора указывает на формирование большого количества растворимых фосфазеновых частично замещенных циклов. Полученные данные указывает на низкую эффективность образования сшитых структур при x=3, 5 и 7.

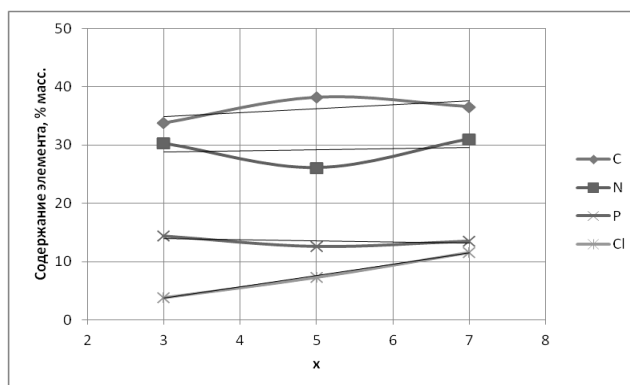


Рис. 3. Изменение содержания элементов на поверхности сшитых материалов с ростом x

Полученные образцы и не изменяли своей массы на этапе экстрагирования в аппарате Сокслета, что также указывает на низкую эффективность очистки выбранным растворителем. Вероятно, золь-фракция, содержащаяся в трехмерной сетке полимерного материала, не растворима в диоксане, что также подтверждается выходом, превышающим теоретические расчеты. Таким образом, для более точного рассмотрения выбранных систем необходимо рассмотреть возможность применения иных растворителей на этапе очистки целевых соединений.

В случае x=20 наблюдалось преимущественное образование нерастворимых продуктов, что указывает на неподчинение данной системы классической теории гелеобразования Флори. При этом в ходе синтеза образовывалось лишь незначительное количество целевого гексапиперазинциклотрифосфазена.

Заключение

Таким образом, процесс гелеобразования в системе B₆-A₂, где B₆ – гексафункциональный ГХФ, существенно зависит от мольного соотношения используемых реагентов и при этом не может быть описан классическим уравнением гелеобразования Флори. К факторам, которые стоит учитывать при создании фосфазенсодержащих сшитых систем, можно отнести необходимость ввода избыточного количества бифункционального агента с целью акцептирования выделяющегося хлороводорода, пространственные и диффузионные ограничения, а также концентрационные эффекты.

Все измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13. ЦКП. 21.0009.

Список литературы

1. Zaera F. Designing sites in heterogeneous catalysis: are we reaching selectivities competitive with those of homogeneous catalysts? // Chemical Reviews. 2022. Vol. 122. №. 9. P. 8594-8757.
2. Fabrication of robust and bifunctional cyclotriphosphazene-based periodic mesoporous organosilicas for efficient CO₂ adsorption and catalytic conversion / Cheng X. [et al.] // Chemical Engineering Journal. 2021. Vol. 418. P. 129360.
3. Soldatov M., Wang Y., Liu H. Preparation of Porous Polymers Based on the Building Blocks of Cyclophosphazene and Cage-like Silsesquioxane and Their Use as Basic Catalysts for Knoevenagel Reactions // Chemistry—An Asian Journal. 2021. Vol. 16. №. 14. P. 1901-1905.
4. Zhao J., Hadjichristidis N., Gnanou Y. Phosphazene-promoted anionic polymerization // Polimery. 2014. Vol. 59. №. 1. P. 49-59.
5. P₂Et phosphazene: a mild, functional group tolerant base for soluble, room temperature Pd-catalyzed C–N, C–O, and C–C cross-coupling reactions / Buitrago Santanilla A. [et al.] // Organic letters. 2015. Vol. 17. №. 13. P. 3370-3373.
6. Quaranta E., Carafa M., Trani F. The reaction of pyrrole with dimethyl carbonate under phosphazene catalysis: N-methoxycarbonylation vs N-methylation // Applied Catalysis B: Environmental. 2009. Vol. 91. №. 1-2. P. 380-388.
7. Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов, 02.00.06 – Высокомолекулярные соединения. РХТУ. 2018. 159 с.

УДК 541.64:547.241

Киричевская М.А., Бредов Н.С.

Исследование химического строения комплексов редкоземельных металлов с 2-этилгексилоксипроизводными дифосфониламином методом ^{31}P ЯМР-спектроскопии

Киричевская Мария Андреевна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Бредов Николай Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс, bredov.n.s@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе показано влияние химического строения дифосфониламинных комплексов с ионами редкоземельных металлов (Y, La, Ce) на величины химических сдвигов сигналов фосфорсодержащих лигандов в ^{31}P ЯМР спектрах. Анализ спектров позволяет определить механизм извлечения редкоземельных элементов из их нейтральных растворов.

Ключевые слова: трихлорфосфазодихлорфосфонил, редкоземельные элементы, 2-этилгексано́л, экстракция, ЯМР-спектроскопия.

Study of the chemical structure of rare earth metal complexes with 2-ethylhexyloxy diphosphonylamine derivatives using ^{31}P NMR spectroscopy

Kirichevskaya M.A., Bredov N. S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work shows the influence of the chemical structure of diphosphonylamine complexes with rare earth metal ions (Y, La, Ce) on the magnitude of phosphorus-containing ligands chemical shifts in ^{31}P NMR spectra. Analysis of the spectra allows us to determine the mechanism of rare earth elements extraction from their neutral solutions.

Key words: trichlorophosphazodichlorophosphonyl, rare earth elements, 2-ethylhexanol, extraction, NMR spectroscopy.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) имеют важное значение для современного мира. К основным областям применения РЗМ относят приборостроение, радиоэлектронику, машиностроение, металлургию, медицину, химическую промышленность [1]. В природе редкоземельные элементы обычно встречаются совместно в виде различных соединений. По этой причине необходимо сначала разделить РЗМ на группы (лёгкие, средние и тяжёлые), затем извлечь их из минерального сырья [2] и, впоследствии, из каждой группы выделить непосредственно отдельные элементы. В промышленности для разделения РЗМ на группы или индивидуальные элементы наиболее широко используется жидкостная экстракция [3].

Эфиры имидофосфорных кислот представляют собой перспективный класс фосфорорганических соединений, которые широко используются в качестве экстрагентов РЗМ благодаря их способности образовывать металлокомплексы. Среди них наиболее изучены ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК) и моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфорной кислоты (ЭГЭГФК) [4]. Д2ЭГФК экстрагирует РЗЭ из различных кислых растворов сложного солевого состава. Однако РЗМ плохо удаляются из комплексов Д2ЭГФК. ЭГЭГФК считается перспективной альтернативой с большей селективностью по отношению к РЗМ и возможностью выделения их при более низких кислотностях. При этом ЭГЭГФК по сравнению с

Д2ЭГФК обладает незначительной эффективностью экстракции. Ранее было установлено, что поли-(2-этилгексил)-фосфонитрильная кислота (П2ЭГФНК), являющаяся аналогом Д2ЭГФК, но содержащая в качестве заместителя атомы азота, проявляет себя не только более сильной органической кислотой, но и содержит более электроотрицательную фосфорильную группу ($\text{P} = \text{O}$). Благодаря этим свойствам П2ЭГФНК экстрагирует РЗМ по двум вариантам: катионообменному и сольватному, что значительно повышает эффективность извлечения РЗМ по сравнению с вышеперечисленными экстрагентами. Использование смесей экстрагентов Д2ЭГФК с различными реагентами также демонстрирует некоторое улучшение процессов экстракции и разделения, но не устраняет всех недостатков базового экстрагента [5]. Отдельным важным вопросом является установление химического строения комплексных соединений, образующихся в результате экстракции и способствующих переходу ионов РЗМ в органическую фазу. Если в случае Д2ЭГФК и ЭГЭГФК химическое строение комплексов по большей части установлено, то в случае П2ЭГФНК и ее аналогов в научной литературе представлена лишь ограниченная информация. Особый интерес вызывает низкомолекулярный аналог П2ЭГФНК, синтезируемый взаимодействием трихлорфосфазодихлорфосфонила (ТХДФ), $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$, с 2-этилгексано́лом и представляющий собой смесь 2-этилгексильных производных

дифосфониламинов (далее – смесь дифосфониламинов) следующего состава: 38 масс. % тетразамещенного дифосфониламина $(\text{RO})_2\text{OP-NH-PO}(\text{OR})_2$, 39% дифосфонил(2-этилгексил)амин $(\text{RO})_2\text{OP-NR-PO}(\text{OR})(\text{OH})$ и 23% тризамещенного дифосфонил(2-этилгексил)амин $(\text{RO})(\text{OH})\text{OP-NR-PO}(\text{OR})(\text{OH})$, где R – 2-этилгексил.

Поэтому в данной работе в рамках поиска новых высокоэффективных экстрагентов было осуществлено взаимодействие ТХДФ с нитратами Y, La и Ce, проведен анализ образующихся комплексов и определен механизм экстракции указанных ионов редкоземельных металлов из нейтральных сред.

Экспериментальная часть

Синтез 2-этилгексилоксипроизводных дифосфониламинов на основе ТХДФ. В трехгорлую колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником с CaCl_2 -трубкой, загружали раствор ТХДФ (10,28 г, 0,038 моль) в диоксане (40 мл) и раствор 2-этилгексанола (29,8 г, 0,229 моль) в диоксане (50 мл). Реакцию проводили при 100°C при перемешивании в течение 48 часов с продувкой HCl сухим аргоном. По окончании процесса растворитель отгоняли с помощью роторно-вакуумного испарителя. Полученную жидкую массу растворяли в 150 мл хлороформа и неоднократно промывали дистиллированной водой в делительной воронке. Продукт представлял собой прозрачную маслянистую жидкость желтого оттенка (21,1 г).

Синтез комплекса в процессе жидкостной экстракции с нитратом РЗМ. В делительную воронку загружали смесь дифосфониламинов (1 г, $1,758 \cdot 10^{-3}$ моль) в хлороформе (9 г) и 3-% водный раствор нитрата лантана (две промывки по 0,507 г, $1,172 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 12,19 г H_2O). После разделения раствор в хлороформе сливали в одnogорлую колбу и отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе. После отгонки растворителя продукт представлял собой прозрачную маслянистую жидкость желтого оттенка (0,8312 г). Аналогичным образом были проведены реакции с нитратом церия (две промывки по 0,509 г, $1,172 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 12,23 г H_2O) и нитратом иттрия (две промывки по 0,449 г, $1,172 \cdot 10^{-3}$ моль $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 10,29 г H_2O), в результате которых были получены прозрачные маслянистые жидкости (0,8634 г для соли Ce и 0,6829 г для соли Y соответственно).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1А представлен ^{31}P ЯМР спектр смеси иттрийсодержащих комплексов, полученных при взаимодействии с экстракционной смесью дифосфониламинов. В спектре наблюдаются 5 интенсивных сигналов в области 6,5, 3,3, 0,7, -5 и -6,5 м.д. Сигнал в области 3,3 м.д. отвечает образованию комплексов Y^{3+} по катионообменному механизму и не вызывает сильных изменений в спектре по сравнению с исходными сигналами экстракционной дифосфониламинной смеси.

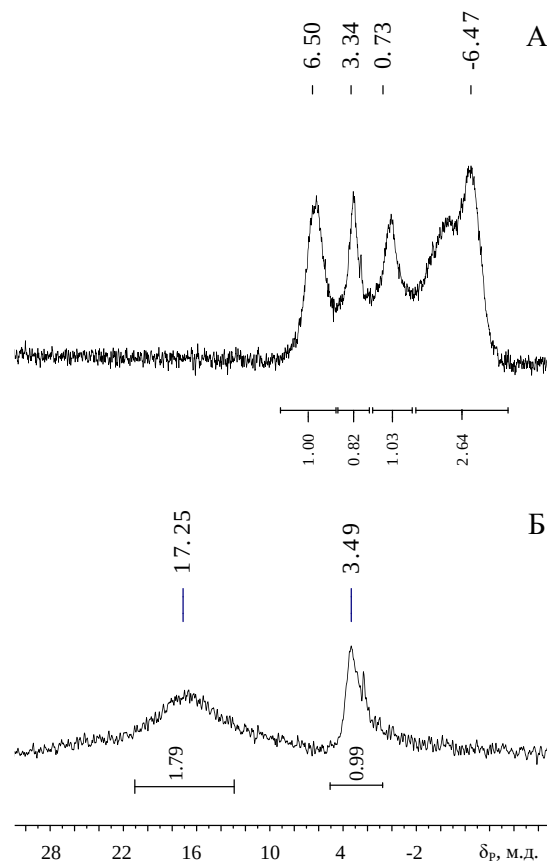
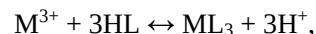


Рис. 1. ^{31}P ЯМР спектры иттрий- (А) и церийсодержащих (Б) комплексов с 2-этилгексильдифосфониламинными лигандами

Катионообменный механизм в простейшем случае предполагает протекание следующих процессов:



где HL – дифосфониламины различного строения, например, $\text{H-N}[\text{P}(\text{RO})_2]_2$ и др.

Как известно катионный обмен типичен для экстракции ионов металлов кислыми экстрагентами. При этом образующаяся соль, как правило, сольватирована молекулами экстрагента:



Наличие сигналов в области слабых полей (6,5 м.д. и сильных полей (0÷–6,5 м.д.) обусловлено образованием донорно-акцепторной связи дифосфониламинов с Y^{3+} через группы $-\text{P}=\text{O}$ ---. В случае взаимодействия с солями Ce^{3+} и La^{3+} в ^{31}P ЯМР спектрах образующихся при экстракции комплексов (рис. 1Б, рис. 2) преобладают сигналы соединений катионного обмена. Уширенный сигнал в слабом поле в области 17 м.д. для соли Ce^{3+} вероятно отвечает наличию в смеси n-мерных комплексов в хлороформе.

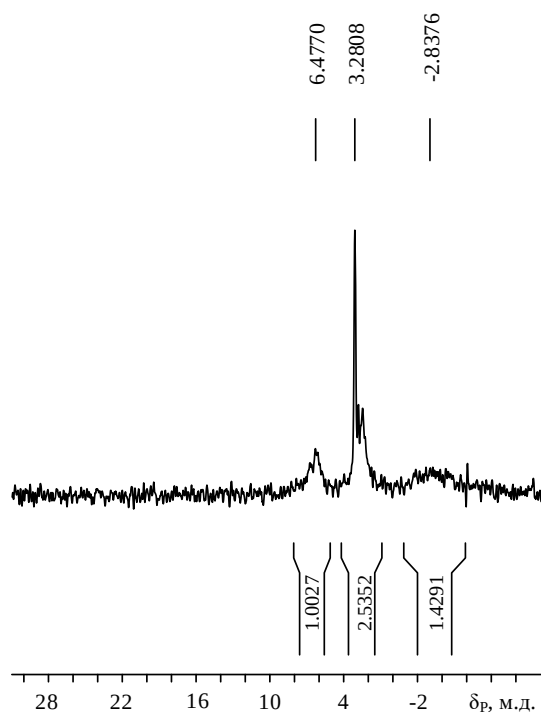


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектр лантансодержащих комплексов с 2-этилгексилдифосфонилламинными лигандами

Образование комплексов по сольватному механизму в случае соли Ce^{3+} не наблюдается. В спектре La^{3+} -содержащих комплексов (рис. 2) помимо основного сигнала в области 3,3 м.д. (катионообменный комплекс), присутствуют сигналы в области 6,5 и -2,8 м.д., отвечающие сольватным комплексам дифосфониламинов с La^{3+} .

Заключение

Таким образом, экстракция солей Y^{3+} смесью дифосфониламинов из нейтральных растворов происходит как по катионному, так и сольватационному вариантам. В случае солей La^{3+} и Ce^{3+} преобладает экстракция по катионообменному механизму.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

Список литературы

1. Voncken. J.H.L. Applications of the Rare Earths // Springer Theses. 2016. P. 89-106.
2. Zepf. V. Rare Earth Element: What and Where They Are // SpringerBriefs in Earth Sciences. 2013. P. 11-39.
3. Chang H. et al. Study on separation of rare earth elements in complex system // Journal of Rare Earths. 2010. Vol. 28. P. 116-119.
4. Chen, L.; Chen, J.; Jing, Y.; Li, D. Comprehensive Appraisal and Application of Novel Extraction System for Heavy Rare Earth Separation on the Basis of Coordination Equilibrium Effect // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 165. P. 351–357.
5. Yin, S.; Li, S.; Zhang, B.; Peng, J.; Zhang, L. Mass Transfer Kinetics of Lanthanum (III) Extraction in the Presence of Two Complexing Agents by D2EHPA using a Constant Interfacial Area Cell with Laminar Flow // Chem. Eng. Res. Des. 2015. Vol. 104. P. 92–97.

УДК 615.45;615.012.1;615.032

Коростелева Д.А., Кордюкова А.П., Серегина Т.С., Костандян Е.С., Мясникова М.Е., Сульповар М.Л., Ершова М.Д., Сатаева А.Р., Кривобородов Е.Г., Ванюшенкова А.А., Беляева А.А., Малашичева А.Б., Дятлов В.А.

Анионная полимеризация этил-2-цианоакрилата, инициированная полисахаридами

Коростелева Дарья Александровна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс, darinakoros87@mail.ru;

Кордюкова Анна Павловна – студентка магистратуры 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Серегина Татьяна Сергеевна – аспирант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Костандян Ева Самвеловна – аспирант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Мясникова Мария Евгеньевна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Сульповар Михаил Леонидович – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Ершова Мария Даниловна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Сатаева Анжелика Ринатовна – студентка магистратуры 2 курса кафедры биоматериалов;

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»;

Ванюшенкова Анна Алексеевна – аспирант 2 курса кафедры биотехнологии;

Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Беляева Анна Андреевна – аспирант 2 курса, институт цитологии РАН;

Малашичева Анна Борисовна – д.б.н., главный научный сотрудник, зав. лаб. регенеративной биомедицины института цитологии РАН;

ФГБУН «Институт цитологии» Российской академии наук,

Россия, Санкт-Петербург, 194064, Тихорецкий проспект, дом 4.

В работе синтезирован продукт анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата в кислом водном растворе декстрана с $M_w=50\pm5$ кДа. Полимер изучен методами ЯМР, Фурье ИК спектроскопии, а также MALDI-TOF масс-спектрометрии. Он содержит цепи, имеющие в своем составе до 10 цианоакрилатных звеньев и ангидроглюкозные циклы декстрана.

Ключевые слова: полиэтил-2-цианоакрилат, привитый сополимер декстрана с поли-2-цианоакрилатом.

Anionic polymerization of ethyl-2-cyanoacrylate initiated by polysaccharides

Korosteleva D. A.¹, Kordyukova A. P.¹, Seregina T. S.¹, Kostandyan E. S.¹, Myasnikova M. E.¹, Sulpovar M. L.¹, Ershova M. D.¹, Sataeva A. R.¹, Krivoborodov E. G.¹, Vanyushenkova A.A.¹, Belyaeva A.A.², Malashicheva A.B.², Dyatlov V. A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Institute of Cytology of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russian Federation

It was synthesized the product of anionic polymerization of ethyl-2-cyanoacrylate in an acidic aqueous solution of dextran of $M_w=50\pm5$ kDa. The polymer was studied by NMR and Fourier IR spectroscopy, as well as by MALDI-TOF mass-spectrometry. It contains up to 10 cyanoacrylate units and dextran anhydroglucose cycles in macromolecules.

Keywords: polyethyl-2-cyanoacrylate, dextran-poly-2-cyanoacrylate graft copolymer.

Введение

Двойная связь в молекуле этил-2-цианоакрилата сильно поляризована, из-за чего он мгновенно полимеризуется по анионному механизму в присутствии следовых количеств воды без использования каких-либо катализаторов ускорителей или радикальных инициаторов (рис.1).

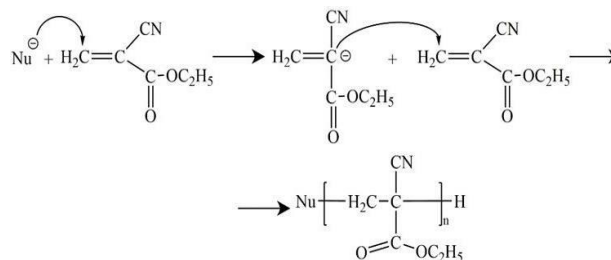


Рис. 1. Анионная полимеризация этил-2-цианоакрилата под действием слабых нуклеофилов

Эта особенность позволила использовать его в многочисленных «мгновенных» клеевых композициях, включая адгезивы медицинского назначения, а также в качестве основы нанокорпускулярных и полимерных систем доставки лекарств [1-3]. Этил-2-цианоакрилат относительно инертен в радикальной полимеризации. Он не сополимеризуется с обычными акрилатами и метакрилатами, а чрезвычайно высокая реакционная способность вызывает затруднения в синтезе как статистических, так и блок-сополимеров с большинством мономеров и полимеров. До настоящего времени как статистические, так и блок-сополимеры цианоакрилатов с другими мономерами синтезированы не были.

Объекты и методы исследований

В настоящей работе изучена анионная полимеризация этил-2-цианоакрилата инициированная декстраном в кислом водном растворе (рис.2).

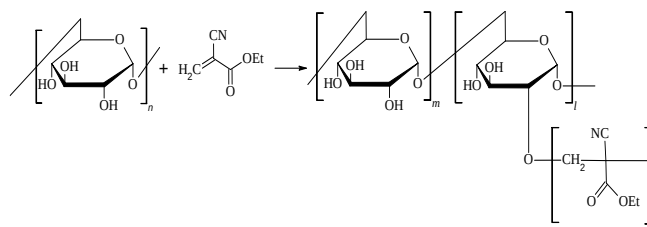


Рис. 2. Общая схема взаимодействия декстрана с этил-2-цианоакрилатом в водном растворе

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в водной среде с использованием полисахарида с $M_w=50\pm 5$ кДа в присутствии кислот в качестве замедлителей полимеризации. В зависимости от соотношения декстрана и этил-2-цианоакрилата образуются сополимеры, отличающиеся по составу и растворимости (табл. 1). В качестве растворителей использовали дистиллированную воду и диметилсульфоксид (ДМСО).

Таблица 1. Свойства сополимеров декстрана с полиэтил-2-цианоакрилатом в зависимости от состава сополимеров*

Мольное соотношение полимеров в реакции декстран/этил-2-цианоакрилат	Мольное соотношение звеньев в сополимере декстран/этил-2-цианоакрилат**	Растворимость	Степень полимеризации в блоке этил-2-цианоакрилата (m)	Усредненное расстояние между узлами прививки (число ангидроглюкозных циклов)
3/1	3/1	H ₂ O	3-7	3-4
1.5/1	1.5/1	H ₂ O	3-10	4-5
0.75/1	0.75/1	H ₂ O; ДМСО	3-10	4-6
0.5/1	0.35/1	ДМСО	3-12	4-6
0.25/1	0.1/1	ДМСО	3-15	6-7

*в синтезе использовали лимонную кислоту

** вычисляли по результатам элементного анализа

В работе использовали кислоты разной силы, растворимые как в воде, так и в мономере: серную, п-толуолсульфокислоту, о-фосфорную, уксусную и лимонную.

Обсуждение результатов

Изменение состава сополимера влечет за собой изменение его растворимости. Сополимер с мольным соотношением ангидроглюкозных звеньев декстрана и звеньев полиэтил-2-цианоакрилата с мольным соотношением до 1.5:1 растворимы в воде, сополимеры с соотношением до 0.75:1 после реакции образуют коллоидный раствор в воде, теряют растворимость после лиофилизации, но сохраняют растворимость в диметилсульфоксиде, при этом исходный декстран в ДМСО не растворим. Сополимеры, содержащие больше звеньев полиэтил-2-цианоакрилата, были растворимы только в ДМСО. Предположительно, соотношение звеньев в сополимере зависит не столько от формального соотношения исходных веществ в реакции, сколько от концентрации декстрана в растворе.

На ИК-спектре сополимера имеются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям OH- групп декстрана (3438 см^{-1}), антисимметричным валентным колебаниям CH₃-группы этоксильного радикала полиэтил-2-цианоакрилатных звеньев (2989 см^{-1}), антисимметричным валентным колебаниям CH₂-группы (2925 см^{-1}), симметричным валентным колебаниям CH₃- и CH₂- групп (2855 см^{-1}), валентным колебаниям CN- группы (2244 см^{-1}) и валентным колебаниям карбонильной группы полиэтил-2-цианоакрилатных звеньев (1750 см^{-1}).

Для удобства расшифровки MALDI-TOF масс-спектры сополимера, исходного декстрана и модельного полиэтил-2-цианоакрилата, полученного анионной полимеризацией в водной среде, не содержащей растворенного полисахарида, снимали в аналогичных условиях. В спектре модельного полиэтил-2-цианоакрилата имеется последовательность сигналов олигомеров со степенью полимеризации $n = 3 - 22$ с разницей между сигналами соответствующей массе мономерного звена $m/z=125$. Массы сигналов в серии

соответствуют олигомерам, содержащим концевую гидроксильную группу у проксимального конца макромолекулы и протон у дистального конца. Первый пик серии имеет массу $m/z=416$, что соответствует фрагменту, состоящему из трех звеньев этил-2-цианоакрилата с присоединенной молекулой воды и ионом натрия. Это соответствует общепринятым представлениям о механизме анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата в водных средах. Инициирование происходит за счет присоединения гидроксил аниона, выполняющего роль иницирующего нуклеофила. Ионизация в процессе лазерной десорбции-ионизации происходит в результате присоединения иона натрия, что характерно в случаях, когда в подложке имеется их избыток. Из-за высокой концентрации межмолекулярных водородных связей и низкой экстинкции при длине волны используемого лазера полисахариды не образуют молекулярных ионов в условиях лазерной десорбции-ионизации. На спектре декстрана имеются сигналы олигомеров со степенью полимеризации $n = 4 - 10$ с разницей масс между сигналами в серии $m/z=162$. Массы соответствуют олигомерам, содержащим концевое гидратированное звено с невозстанавливающимся концом полисахарида. Первый член последовательности имеет $m/z=671$ и представляет собой тетрамер ангидаглюкозы, ионизованный катионом натрия. В MALDI-TOF масс-спектре гребнеобразного сополимера имеется семь последовательностей, в которых сигналы отличаются на массу мономерного звена полиэтил-2-цианоакрилата $m/z=125$. Разница в массе первых членов последовательностей в свою очередь образует последовательность с разницей масс кратной весу ангидаглюкозного звена декстрана $m/z=162$. При этом механизм фрагментации основной цепи декстрана сополимера в условиях лазерной десорбции-ионизации отличается от фрагментации макромолекул исходного декстрана. Фрагментация декстрана проходит по ацетальным связям между ангидаглюкозными циклами, в то время как разрыв основной цепи сополимера происходит как с разрывом ацетальных связей, так и углерод углеродных C2–C3 и C3–C4 между вицинальными гидроксильными группами. Сигналы соответствующих фрагментов наблюдаются в спектре сополимера. Изменение механизма фрагментации может быть связано как с присутствием в смеси остатков воды и кислоты, так и с изменением электронного спектра сополимера в результате введения в макромолекулу двух хромофорных групп: карбоксильной и нитрильной, содержащихся в полиэтил-2-цианоакрилатных блоках и увеличивающих долю поглощенного макромолекулой в целом лазерного ионизирующего излучения. MALDI-TOF масс-спектрометрия не является количественным методом анализа, однако анализ спектров позволяет произвести оценку

параметров как основной, так и боковой цепи гребнеобразного привитого сополимера и сделать важные заключения. В спектре не обнаружено сигналов двузамещенных ангидаглюкозных колец. Степень полимеризации цианоакрилатных фрагментов в водорастворимом привитом сополимере составляет $m=3-15$. Усредненное число ангидаглюкозных звеньев между привитыми макромолекулами $k=3-7$ (табл. 1). Интересен сам факт образования привитых сополимеров в водных растворах несмотря на крайне высокую чувствительность эфиров 2-цианоакриловой кислоты к следовым количествам воды. Известно, что в среде органических растворителей первичные спирты способны присоединяться к двойной связи эфиров с образованием алкокси-2-цианопропионатов, которые в водной среде могут образовывать поли-2-цианоакрилаты с концевыми алкоксильными радикалами [3]. Однако, инициирование анионной полимеризации вторичными спиртами в водной среде в условиях конкуренции с гидроксильными анионами воды обнаружено впервые.

Исследования биологической активности синтезированных блок-сополимеров выявили их неожиданно высокую цитотоксичность для фибробластов человека в экспериментах на культуре клеток. Вероятно, это связано с известными особенностями взаимодействия амфифильных сополимеров, содержащих гидрофильные и гидрофобные фрагменты с плазмолеммой. При этом комбинация двух нетоксичных полимеров: кровезаменителя декстрана и хирургического адгезива полиэтил-2-цианоакрилата – привела к образованию высокотоксичного амфифильного привитого гребнеобразного блок-сополимера, способного протыкать мембраны живых клеток.

Заключение

В результате взаимодействия с декстраном с $M_w=50\pm5$ кДа с этил-2-цианоакрилатом в кислом водном растворе синтезированы гребнеобразные блок-сополимеры полиэтил-2-цианоакрилата с декстраном. Мультизамещенные звенья в составе продукта обнаружены не были.

Список литературы

1. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution / Yu. A. Batorova [et al.] // J. Mater. Chem. B / D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia. 2014. Vol. 30. P. 11.
2. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution / V. A. Dyatlov [et al.] // Mendelev Comm. 2013. Vol. 23. P.356.
3. Oligomers based on cyanoacrylic acid esters / V.A. Dyatlov [et al.] // Mendelev Comm. 2023. Vol.33. I. 4. P. 565-567.

УДК 577.114.4.615.45

Костандян Е.С., Будушина Е.М., Тимофеева А.А., Сульповар М.Л., Кривобородов Е.Г., Дятлов В.А.

Синтез сшитых гелевых наночастиц гиалуроновой кислоты для применения в трансдермальных системах доставки физиологически-активных соединений

Костандян Ева Самвеловна – аспирант 1 года кафедры химической технологии пластических масс, eva.kostandyan@yandex.ru;

Будушина Елизавета Михайловна – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Тимофеева Анастасия Михайловна – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Сульповар Михаил Леонидович – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зелёная химия для устойчивого развития»;

Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Предложен способ получения сшитых 1,4-бутандиолдиглицидовым эфиром гелевых наночастиц гиалуроновой кислоты в двухфазной полимерной системе. В качестве дисперсной среды использован водный раствор поливинилпирролидона. Для характеристики полученных частиц использовали методы ИК-спектроскопии, MASS MALDI - TOF спектрометрии, динамическое светорассеяние. Изучено влияние молекулярной массы поливинилпирролидона на микрофазовое разделение и размер образующихся частиц.

Ключевые слова: гиалуроновые наночастицы, сшивание, носители физиологически-активных веществ, 1,4-бутандиолдиглицидовый эфир.

Synthesis of cross-linked gel nanoparticles of hyaluronic acid for physiologically active compounds transdermal delivery systems application

Kostandyan E.S., Bydyshina E.M., Timofeeva A.M., Sylpovar M.L., Kriviborodov E.G., Dyatlov V.A. D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

A new method for synthesis hyaluronic acid gel nanoparticles cross-linked with 1,4-butanediol diglycidyl ether in a two-phase polymer system has been proposed. An aqueous solution of polyvinylpyrrolidone was used as a dispersed medium. Fourier transform infrared absorption spectroscopy (IR), MASS MALDI-TOF spectrometry, dynamic light scattering were used to characterize nanoparticles structure and size. The influence of the molecular weight of polyvinylpyrrolidone on the microphase structure and size of particle shapes was studied.

Keywords: hyaluronic nanoparticles, cross-linking, carriers of physiologically active substances, 1,4-butanediol diglycidyl ether.

Введение

Наноразмерные системы адресной доставки лекарств (наночастицы и нанокапсулы) позволяют резко повысить эффективность лекарственной терапии. Особенно это касается высокотоксичных противораковых препаратов, компонентов генной терапии, вакцин и сигнальных морфогенетических белков. Без них невозможно развитие индивидуальной лекарственной терапии будущего. Особенно актуально использование таких систем для транспортировки физиологически активных веществ, трудно поддающихся дозированию, обладающих низкой химической стабильностью, а также для создания индивидуальных лекарств высокой специфичности, действующих на конкретного пациента. В общем случае инкапсулирование лекарств внутрь наноносителей позволяет повысить их биодоступность, улучшить биораспределение, провести лекарство через гематоэнцефалический

барьер и осуществить его доставку в мозг непосредственно в клетку-мишень [1].

К настоящему времени известно и практически используются множество типов наночастиц и нанокапсул различной органической и неорганической природы. Наиболее перспективными следует признать полимерные наночастицы поскольку они обладают уникальным комплексом легко варьируемых свойств и, вследствие этого, широко используются в биомедицине в качестве транспортных систем [2]. Среди множества полимеров, используемых в качестве основы для создания наноразмерных систем доставки лекарств, особое место занимают природные полисахариды. Они нетоксичны, биоразлагаемы, гидрофильны и безопасны. Благодаря наличию большого количества функциональных групп по всей макромолекулярной цепи, полисахариды могут быть легко модифицированы для получения различных химических производных, пригодных для

ковалентного связывания лекарств. Гиалуроновая кислота является важнейшим полисахаридом, содержится во внеклеточном матриксе живых существ и является незаменимым компонентом, обеспечивающим такие важные функции организма, как регулирование дифференциации и миграции клеток и заживление ран [3].

Целью данной работы является синтез наночастиц гиалуроновой кислоты для использования их в системах трансдермальной доставки физиологически активных соединений. Такие системы позволяют в ряде случаев заменить инъекционные и таблетированные лекарственные формы на кремы, мази и микропластыри длительного применения.

Объекты и методы исследований

Объектом настоящего исследования являются наночастицы гиалуроновой кислоты, сшитые 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром (БДДЕ). Для их синтеза использовали полисахарид фармацевтического качества с молекулярной массой $M_w = 500, 1000$ кДа, полученный микробиологическим синтезом, а также дисперсионную среду на основе поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой $M_w = 7, 17, 25, 30, 40$ кДа. Продукты синтеза анализировали методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR) (Nicolet), MASS Maldi-Tof спектрометрии (Bruker Daltonics), динамического светорассеяния (Photocor Complex). Все ИК-спектры были записаны в диапазоне $4000-400$ см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} в режиме просвечивания из таблеток в KBr, а данные обрабатывались с использованием программного обеспечения OMNIC. MASS Maldi-Tof спектры снимали с использованием времяпролетного масс-спектрометра Ultraflex TOF. В качестве матрицы использовали 1000 кратный избыток 2,5-дигидроксibenзойной кислоты.

Экспериментальная часть

Наночастицы гиалуроновой кислоты получали в двухфазной полимер-полимерной водной системе, состоящей из двух несмешивающихся водных растворов полимеров (схема 1). В качестве дисперсионной среды использовали раствор ПВП. Перед добавлением сшивающего агента значение pH смеси доводили до 10, чтобы обеспечить раскрытие эпиксидного кольца в молекулах БДДЕ с дальнейшим образованием эфирных связей с $-\text{OH}$ группами гиалуроновой кислоты. По завершении реакции смесь нейтрализовали добавлением $0,1$ М раствора ортофосфорной кислоты до значения $\text{pH} = 7,0$. Для выделения частиц из раствора проводили предварительное их осаждение 4-х кратным избытком спирта. После трехкратной промывки частицы сушили в вакуумном шкафу в течение суток. Схематично процесс получения частиц изображен на схеме 1.

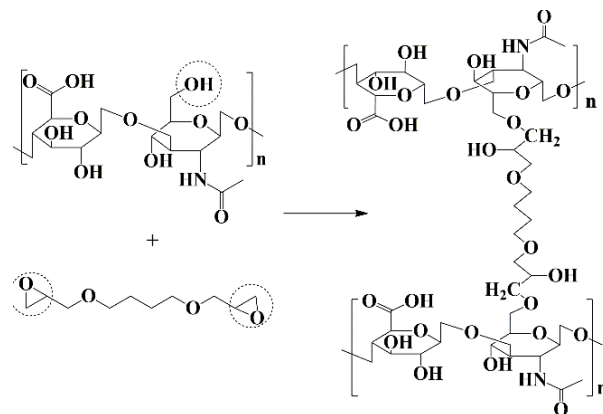


Схема 1. Схема получения наночастиц

Обсуждение результатов

Структуру образовавшегося полимера подтверждали методом MALDI-TOF масс-спектрометрии. MALDI-TOF спектр содержит серию пиков, чередующихся с периодом отношения массы к заряду $m/z=111$ (рис.1), что соответствует молекулярным ионам, образованным при последовательном отщеплении от ПВП составных повторяющихся звеньев с массой 111. В связи с тем, что для синтеза частиц использовали 20-кратный избыток ПВП, то MALDI-TOF масс-спектр в основном содержит сигналы от ПВП. Сигнал с отношением массы к заряду, равный $m/z = 1920.86$, вероятно, соответствует двум дисахаридным фрагментам гиалуроновой кислоты, соединенным между собой межмолекулярной сшивкой.

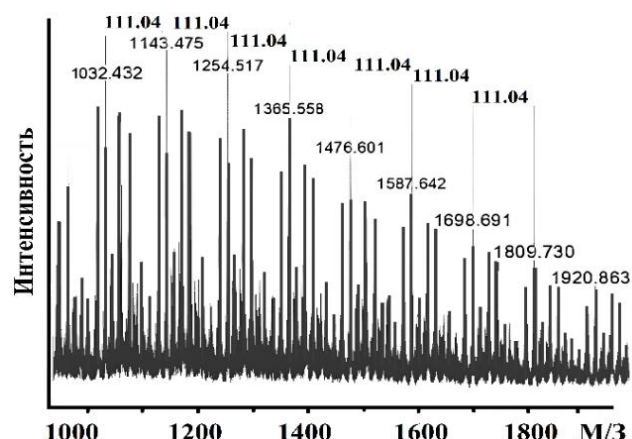


Рис. 1. MALDI-TOF масс-спектр синтезированных наночастиц

На ИК-спектре сшитых БДДЕ частиц гиалуроновой кислоты присутствуют пики $3498, 2923, 1619, 1412, 1321$ и 947 см^{-1} , обусловленные валентными колебаниями связей $\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, и деформационными колебаниями $\text{C}-\text{O}-\text{H}$. Эти пики свидетельствуют о присутствии фрагмента гиалуроновой кислоты в сшитых частицах (рис. 2а). Пик высокой интенсивности при 1044 см^{-1} , присутствующий на спектре сшитых частиц, является результатом наложения пиков, соответствующих валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в гиалуроновой кислоте и БДДЕ (рис. 2б). Исчезновение пика связи $\text{C}-\text{O}$ (909 см^{-1}) эпиксидного кольца указывает на

реакцию между гидроксильными группами в гиалуроновой кислоте и эпоксидными кольцами БДДЕ. Увеличение интенсивности пика при 3498 см^{-1} может быть связано с появлением новых свободных -ОН групп за счет реакции между гиалуроновой кислотой и БДДЕ (рис. 2в и схема 1).

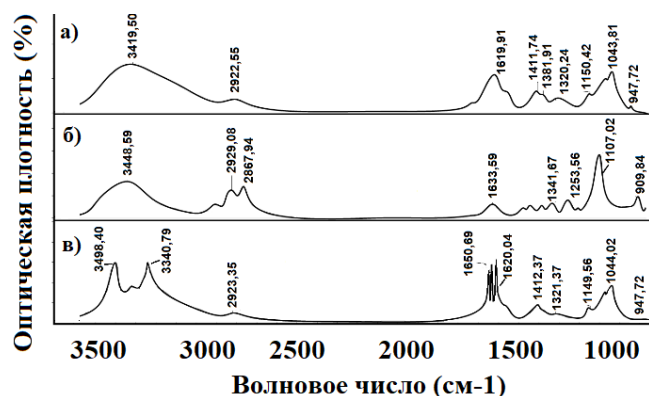


Рис. 2. ИК- спектры с преобразованием Фурье: а) гиалуроновая кислота; б) БДДЕ; в) сшитые частицы

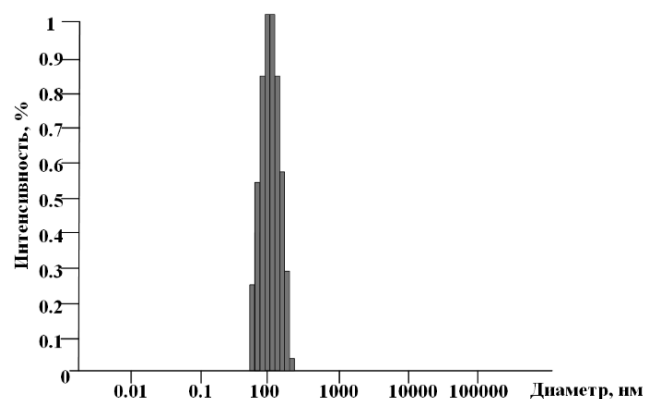


Рис. 3. Размеры сшитых наночастиц гиалуроновой кислоты БДДЕ

Размер сшитых частиц находится в диапазоне от 135 до 200 нм (рис. 3). Частицы склоны к образованию

неустойчивых агломератов, которые образовывались и распадались во время съемки. Как известно, микрофазовое разделение в растворах полимеров тем выше, чем выше разница в значениях молекулярных масс. Чтобы оценить влияние молекулярной массы исходных полимеров на размер образующихся частиц, в настоящей работе использовали ПВП с различным значением молекулярной массы.

Лучших результатов удалось получить при использовании ПВП с молекулярной массой $M_w = 25$ кДа.

Заключение

Таким образом, в смеси двух несмешивающихся полимеров были синтезированы наночастицы гиалуроновой кислоты, сшитые 1,4-бутандиолдиглицидиловым эфиром. Установлено, что размер синтезированных наночастиц варьируется в диапазоне от 135 до 200 нм, а микрофазовое разделение лучше происходит при использовании ПВП с молекулярной массой $M_w = 25$ кДа. Синтезированные наноразмерные частицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты являются перспективными и многообещающими для создания на их основе транспортных систем доставки разнообразных веществ, обладающих биологической активностью.

Список литературы

1. Development of High-Drug-Loading Nanoparticles / L. Yun [et. al.] // ChemPlusChem. 2020. Vol. 85(9). P. 2143-2157.
2. Yiming Huang, Ping Yang. Application of Cross-Linked and Non-Cross-Linked Hyaluronic Acid Nano-Needles in Cosmetic Surgery // International Journal of Analytical Chemistry. 2022. P. 1-5.
3. Critical Role of the Interfacial Layer in Associating Polymers with Microphase Separation / G. Sirui [et. al.] // Macromolecules. 2021. Vol. 54(9). P. 4246-4256.

УДК 678.686.046

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Давидьянц Н.Г., Ковалев М.В., Олихова Ю.В.

Влияние температуры формования на адгезионные свойства арамидно-эпоксидных пластиков

Куприянова Елена Владимировна – к.т.н., начальник группы АО «ЦНИИСМ»;
Морозова Татьяна Владимировна – к.т.н., инженер 1 категории АО «ЦНИИСМ»;
АО «Центральный Научно-исследовательский институт специального машиностроения»,
Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский г.о., г. Хотьково, ул. Заводская, д. 34.
Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Ковалев Михаил Васильевич – магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
olikhova.i.v@muctr.ru;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе показано влияние технологических режимов отверждения на адгезионные свойства арамидных пластиков на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и различных модификаторов. Использование циклокарбонатного модификатора Лапролат 803 и повышение температуры формования до 120 °С приводит к снижению усилия при расслоении на 7 %, происходит снижение прочности при изгибе отвержденного связующего. Испытания на ударостойкость пластин и оболочек показали улучшение адгезионных свойств композитов при использовании модификатора ДЭГ-1 при повышении температуры формования.

Ключевые слова: технологические режимы отверждения, модификаторы, эпоксидное связующее, арамидная ткань.

Influence of molding temperature on the adhesion properties of aramid-epoxy plasticsKupriyanova E.V.¹, Morozova T.V.¹, Davidyants N.G.², Kovalyev M.V.², Olikhova Yu.V.²¹Joint Stock Company "Central Scientific Research Institute of Special Mechanical Engineering", Hotkovo, Russian Federation²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The work shows the influence of technological curing modes on the adhesive properties of aramid plastics based on ED-20 epoxy resin and various modifiers. The usage of cyclocarbonate modifier Laprolat 803 and an increase of the molding temperature to 120 °C leads to a reduction in the force during delamination by 7 %, the flexural strength of the cured binder is reduced. Impact tests of sheets and shells showed an improvement in the adhesive properties of composites when using DEG-1 modifier with an increase in the molding temperature.

Keywords: technological modes of curing, modifiers, epoxy binder, aramid fabric.

Введение

В настоящее время значительный рост производства ударостойких композитных изделий требует увеличения производительности их изготовления. Одним из способов выполнения этого требования является уменьшение длительности отверждения связующего за счет повышения температуры формования. Известно, что ускорение режима отверждения может привести к изменению густоты сеточного строения эпоксиполимера и снижению прочности органопластика. Так, густо сшитые эпоксидные пластики характеризуются хрупкостью, относительно низкой температурой стеклования, увеличением остаточных напряжений [1, 2].

Влияние температуры отверждения на процесс образования эпоксидной сетки изучен достаточно широко. Однако в литературе практически отсутствуют рекомендации по выбору модификаторов для получения ударостойких композитных изделий, полученных при ускоренном режиме формования.

Целью данной работы является изучение влияния реакционноспособных модификаторов и режимов

отверждения эпоксидных связующих на адгезионные свойства органопластиков и их ударостойкость, в том числе при повышенных и пониженных температурах и воздействии атмосферных осадков.

Объекты и методы исследований

В качестве основного компонента выбрана эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), модификаторами служили Лапролат 803, Лапроксиды БД и ДЭГ-1, которые добавляли к ЭД-20 в соотношении 20:100 м.ч. Отвердители ПЭПА вводили в стехиометрическом соотношении к модифицированной эпоксидной смоле. Для создания композитного материала на основе модифицированной эпоксидной смолы использовали арамидную ткань саржевого переплетения производства АО «КШФ «Передовая текстильщица», г. Королев.

Экспериментальная часть

Органопластики получали пропиткой связующим четырех слоев арамидной ткани с последующей выкладкой в форму и прессованием при температуре 24 °С («холодное» формование) и 120 °С («горячее» прессование) в течение 24 ч и 10 мин соответственно. Выбор температуры формования 120 °С связан с

необходимостью сокращения времени отверждения до 10-15 мин.

Модифицированное эпоксидное связующее получали предварительным смешением модификаторов и эпоксидной смолы при температуре 24 °С в течение 2-3 мин с последующим добавлением отвердителя. Испытания на расслоение двухслойных композитных пластин проводили по ГОСТ Р 57751-2017 на разрывной универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У. Испытания композитных оболочек на ударостойкость осуществляли по ГОСТ Р 52762-2007 на вертикальном копре. Производили удар с энергией 50 Дж полусферическим ударным элементом с последующим анализом видимых повреждений: трещин и расслоений. Образцы были испытаны в нормальных условиях, в том числе после выдержки при плюс 80 °С, минус 30 °С и замачивания в воде в течение 8 ч.

Обсуждение результатов

Добавление модификаторов в эпоксидную композицию обычно приводит к снижению температуры экзотермического эффекта реакции полимеризации при «холодном» формовании и к некоторому увеличению времени отверждения [3]. Особенно это явление заметно при использовании в качестве модификатора Лапролат 803 по сравнению с ДЭГ-1. В случае отверждения в условиях «горячего» прессования при 120 °С время отверждения для модификаторов Лапролат 803 и ДЭГ-1 одинаково и составляет 10-12 мин.

Введение в эпоксидную композицию Лапролат 803 и отверждение при 120 °С приводит к снижению усилия расслоения композитных образцов на 7-9 %, стойкости к воздействию воды на 9-11 %, стойкости к повышенным и пониженным температурам при расслоении на 7-10,5 %. При использовании в качестве модификатора ДЭГ-1 и повышении температуры обработки до 120 °С наблюдается отсутствие снижения прочности при расслоении после воздействия воды и пониженных температур и повышение усилия при расслоении на 8 % после нагрева. При этом усилие при расслоении композитных образцов, полученных «холодным» формованием, в случае замены модификатора Лапролат 803 на ДЭГ-1 снижается на 25 %, а в условиях «горячего» прессования незначительно повышается (рис. 1).

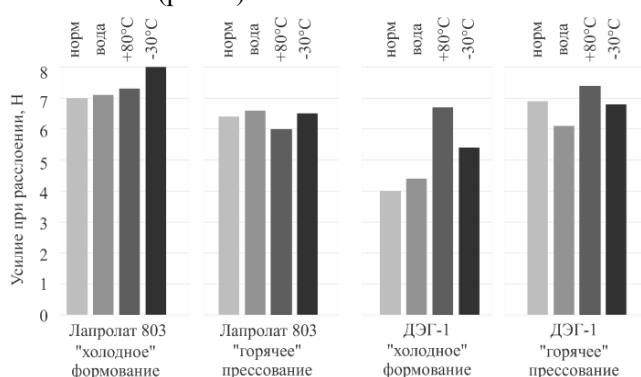


Рис. 1. Диаграмма усилия при расслоении композитных образцов для различных режимов отверждения

Испытания отвержденных при 120 °С образцов связующего с модификатором Лапролат 803 показали снижение прочности при изгибе при испытаниях в нормальных условиях и после всех воздействий (рис. 2), а для модификатора ДЭГ-1 повышение прочности при изгибе в нормальных условиях и после всех воздействий. Замечено снижение расслоений композитных пластин после ударного воздействия 50 Дж.

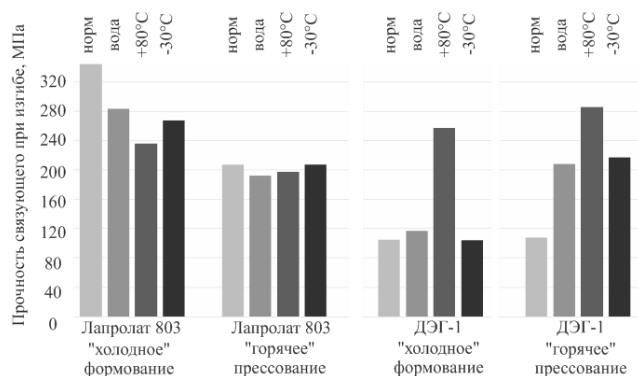


Рис. 2. Диаграмма прочности при изгибе образцов связующих, отвержденных при различных режимах

На рисунке 3 показан внешний вид пластин на основе арамидной ткани саржевого переплетения и эпоксидного связующего с различными модификаторами. Видно, что при повышении температуры формования до 120 °С, а также после термической обработки образцов, полученных «холодным» формованием, происходит снижение расслоений, при этом прогиб всех пластин практически одинаковый.

Испытания композитных оболочек ударным воздействием 50 Дж подтвердили возможность использования эпоксидного связующего с модификатором ДЭГ-1 при «горячем» прессовании и нежелательность повышения температуры формования при использовании модификатора Лапролат 803.

Как и для композитных пластин, при повышении температуры формования до 120 °С, при использовании модификатора Лапролат 803 происходит увеличение количества расслоений. При этом прогиб всех оболочек, как и в случае композитных пластин, практически одинаковый.

В научно-технической литературе [3] основным направлением модификации эпоксидных смол с точки зрения повышения ударостойкости указывается пластификация. Выбор циклокарбонатного модификатора Лапролат 803 обусловлен содержащимися в нем функциональными группами $-\text{COOH}$ и $-\text{N(R)}-\text{C(O)O}$. Молекулы модификатора встраиваются в процессе отверждения в полимерную сетку с образованием гидроксиуретановых связей, более подвижных по сравнению с аминоксифирными. Так как прочность отвержденных эпоксидных композиций в большой степени зависит от подвижности молекулярных цепей и их эластичности, введение Лапролата 803 в эпоксидную композицию приводит к повышению

ударостойкости. Снижение прочности при изгибе связующего с использованием Лапролат 803 после термической обработки уже отвержденных композиций может свидетельствовать об образовании

более плотной упаковки сетчатого полимера, то есть узлов сшивки по эпоксидным группам, и снижении эластичности.

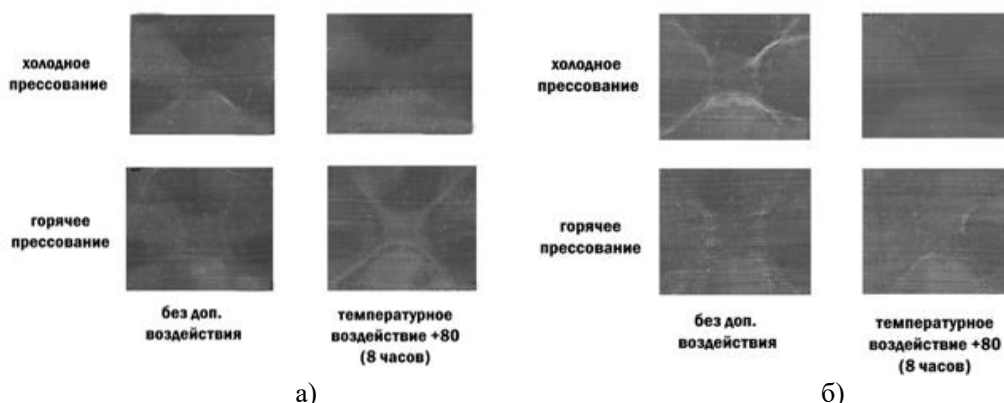


Рис. 3. Внешний вид композитных пластин на основе эпоксидного связующего с добавлением модификатора Лапролат 803 (а) и ДЭГ-1 (б) после ударного воздействия 50 Дж

Увеличение усилия при расслоении в случае использования ДЭГ-1 при «горячем» прессовании можно объяснить возникновением меньшего количества пор благодаря меньшей вязкости связующего. Повышение прочности при изгибе связующего с использованием ДЭГ-1 наблюдается и после замачивания в воде, что может свидетельствовать об отсутствии дефектов в полимерной сетке.

Замечено, что для эпоксидных композиций, содержащих Лапролат 803, практически отсутствует корреляция результатов испытаний на расслоение композитных образцов и испытаний на прочность при изгибе отвержденных образцов связующего, а для модификатора ДЭГ-1 связь между этими показателями прослеживается.

Заключение

При модификации эпоксидной смолы циклокарбонатным модификатором Лапролат 803 повышение температуры формования до 120 °С с целью ускорения технологического процесса нежелательно из-за снижения адгезии связующего вследствие повышения его жесткости. При этом экспериментально подтверждено увеличение адгезионной прочности после дополнительной термической обработки при 80 °С композитных

изделий с использованием Лапролат 803. Для возможности ускорения технологического процесса в ударостойких изделиях предложено заменить модификатор Лапролат 803 на ДЭГ-1, который способствует снижению расслоений при ударе.

Таким образом, показано влияние технологических режимов отверждения на адгезионные свойства арамидных пластиков на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и выбранных модификаторов.

Список литературы

1. Лимаренко Н.А., Бурганов Р.Р., Мочалова Е.Н. Влияние содержания отвердителя и температуры отверждения на физико-механические характеристики эпоксидных композитов на основе олигомера DER-331 // Вестник Казанского технологического университета. 2016. С. 52-54.
2. Влияние ускорителя отверждения на прочностные и реологические свойства эпоксидноволачного связующего / К.М. Мараховский [и др.] // Успехи в химии и химической технологии, 2018. С. 83-85.
3. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты // ИПХФ РАН. Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН». 2021. 319 с.

УДК 678.5.046

Малаховский С.С., Тсиаккури К.С., Тямина В.В., Харисова К.И., Четверова Ю.М., Костромина Н.В.

Влияние ультрафиолетового облучения на свойства эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеновым модификатором

Малаховский Семён Сергеевич – аспирант 4 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;
Тсиаккури Константинос Ставросович – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Тямина Виктория Викторовна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Харисова Камила Ильдаровна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Четверова Юлия Михайловна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
kostromina.n.v@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Проведены испытания на старение в присутствии кислорода воздуха образцов эпоксидного связующего, модифицированного эпоксифосфазеном, под действием ультрафиолетового облучения. Проведена оценка влияния внешних воздействий на ударную вязкость и шероховатость образцов. По результатам проведенных исследований сделаны выводы о воздействии ультрафиолетового облучения на морфологию поверхности и свойства модифицированного эпоксидного связующего.

Ключевые слова: эпоксифосфазеновый олигомер, модификатор, эпоксидное связующее, деструкция, ультрафиолетовое облучение.

Influence of uv radiation on the properties of epoxy binder modified with epoxyphosphazene modifier

Malakhovsky S.S., Tsiakkuri K.S., Tyamina V.V., Kharisova K.I., Chetverova Yu.M., Kostromina N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Aging tests were carried out in the presence of atmospheric oxygen on samples of an epoxy binder modified with epoxyphosphazene under ultraviolet irradiation. The influence of external influences on the impact strength and roughness of the samples was assessed. Based on the results of the studies, conclusions were drawn about the effect of ultraviolet irradiation on the surface morphology and properties of the modified epoxy binder.

Key words: epoxyphosphazene oligomer, modifier, epoxy binder, destruction, ultraviolet irradiation

Введение

Состав эпоксидного связующего является одним из определяющих факторов стабильности эксплуатационных свойств композиционного материала на его основе при эксплуатации. Использование модификатора, способного встраиваться в сетку химических связей при отверждении связующего, позволяет регулировать прочностные и теплофизические характеристики полимерной матрицы, что является несомненным плюсом при создании полимерных композиционных материалов [1, 2]. Основным фактором климатического воздействия, способствующим процессам деструкции эпоксидных полимеров, является ультрафиолетовое облучение (УФ-облучение). При этом солнечная радиация и её составляющие оказывают воздействие, преимущественно, в поверхностных слоях образцов материала. Толщина поверхностного слоя полимерного материала, разрушенного под действием световых волн, как правило, крайне мала по сравнению с общей толщиной испытываемого образца [3]. Однако, нарушение целостности поверхностного слоя может приводить к повышению скорости сорбции (десорбции) атмосферной влаги и загрязняющих веществ в толщу полимерного

материала, что, в перспективе, приводит снижению физико-механических свойств.

Целью настоящего исследования являлась оценка стабильности свойств связующего на основе эпоксидного олигомера с использованием эпоксифосфазенового модификатора под действием УФ-облучения.

Объекты и методы исследований

Для создания эпоксидных связующих были использованы эпоксисодержащие матрицы на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20, эпоксифосфазенового олигомера и системы на основе модифицированной эпоксидной матрицы. В качестве модификатора использовали эпоксифосфазеновую смолу, которая представляла собой равновесовую смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Такой тип модификатора относится к структурным: не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки химических связей. Модификатор синтезирован на основе 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана и гексахлорциклотрифосфазена. Для исключения гелеобразования при синтезе фосфазенсодержащего

дифенола использовали избыток диана, что приводило при последующем эпоксидировании к образованию вместе с эпоксифосфазенсодержащим олигомером значительной доли эпоксидианового олигомера [4, 5]. Синтезированный модификатор соответствует следующим параметрам: эпоксидное число – 17,0 %, средневесовая молекулярная масса – 900, эффективная вязкость при температуре 20 °С – 440 Па·с [6, 7]. В работе использовали отвердитель горячего отверждения – 4,4'-диаминодифенилметан и модификатор в оптимальном соотношении, с точки зрения физико-механических и реологических свойств: на 100 масс. ч. ЭД-20 – 60 масс. ч. эпоксифосфазенового олигомера [8]. Модификатор растворяли в связующем при температуре 70 °С при постоянном перемешивании. Отвердитель предварительно измельчали, вводили в систему постепенно при температуре до 70-75°С. Образцы получали заливкой во фторопластовую форму, которую предварительно нагревали до 70°С в термошкафу. Режим отверждения для снижения остаточных напряжений в системе ступенчатый, с конечной температурой отверждения 180°С.

При воздействии солнечного света протекают окислительные процессы и деструкция полимера, приводящие к старению полимера. При этом происходит снижение физико-механических свойств полимера, наблюдается растрескивание поверхности. Наиболее вредное воздействие оказывает УФ-облучение в диапазоне 290-400 нм. В исследовании деструкцию образцов связующего под воздействием искусственных климатических факторов проводили в УФ-камере ATLAS Suntest CPS+ с ксеноновой лампой (длина волны – 360 нм). Проведена оценка влияния УФ-облучения на ударную вязкость по Динстату и шероховатость образцов, которую оценивали на профилометре Mitutoyo Surftest.

Обсуждение результатов

Состав эпоксидного связующего является одним из определяющих факторов стабильности эксплуатационных свойств композиционного материала на его основе при эксплуатации. Основным фактором климатического воздействия, способствующим процессам деструкции эпоксидных полимеров, является УФ-облучение. При этом УФ-облучение оказывает воздействие, преимущественно, в поверхностных слоях образцов материала. Толщина поверхностного слоя полимерного материала, разрушенного под действием световых волн, как правило, крайне мала по сравнению с общей толщиной испытываемого образца. Однако, нарушение целостности поверхностного слоя может приводить к повышению скорости сорбции (десорбции) атмосферной влаги в толщу полимерного материала, что приводит к снижению физико-механических свойств.

Как видно из рисунка 1, введение в эпоксидную матрицу эпоксифосфазенового модификатора повышает ударную вязкость более чем в 2 раза, при этом в сетке химических связей, благодаря объемным

заместителям в структуре модификатора, увеличивается количество участков цепи, которые способствуют диссипации энергии удара. Однако при воздействии УФ-облучения происходит снижение ударной вязкости до близких значений как для модифицированных, так и для немодифицированных образцов.

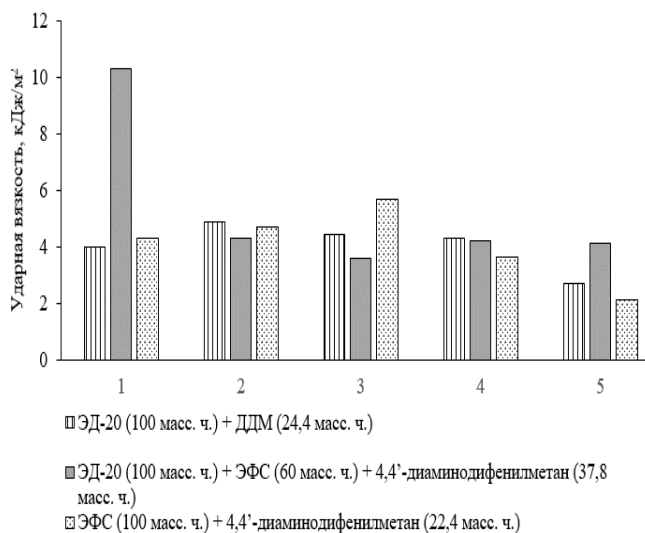


Рис. 1. Изменение ударной вязкости образцов при воздействии УФ-облучения:

1 – до УФ-облучения; 2 – в течение 7 суток; 3 – в течение 14 суток; 4 – в течение 22 суток; 5 – в течение 28 суток

Энергия УФ-облучения превышает уровень, необходимый для разрушения химических связей в полимерных цепях. В результате поглощения полимером УФ-излучения происходит возбуждение макромолекулы. Поглощенная энергия вызывает разрушение наиболее слабых химических связей в цепях. При этом образуются активные свободные радикалы, инициирующие деструкцию полимера. Свободные радикалы могут вызывать дополнительное сшивание эпоксидного полимера и повышение хрупкости образцов, что и приводит к снижению ударной вязкости. Присутствие атмосферного кислорода и воды ускоряет процесс деструкции. Повышение температуры приводит к возрастанию скорости окисления полимера.

На рисунке 2 представлено изменение шероховатости образцов после воздействия УФ-облучения.

Обработка УФ излучением позволяет изменять свойства поверхности образцов на основе эпоксидного связующего как модифицированного, так и не модифицированного. Наблюдается немонокотный (циклический) характер зависимости шероховатости поверхности от времени УФ-облучения, связанный с разрушением поверхностного слоя и уменьшением толщины образцов. Помимо изменения морфологии поверхности в ходе УФ-облучения образцов на воздухе при повышенной температуре происходит химическая модификация поверхности полимера. Сравнение параметров

шероховатости образцов, содержащих и не содержащих эпоксифосфазеновый олигомер, показывает, что процессы УФ обработки протекают, примерно, одинаково.

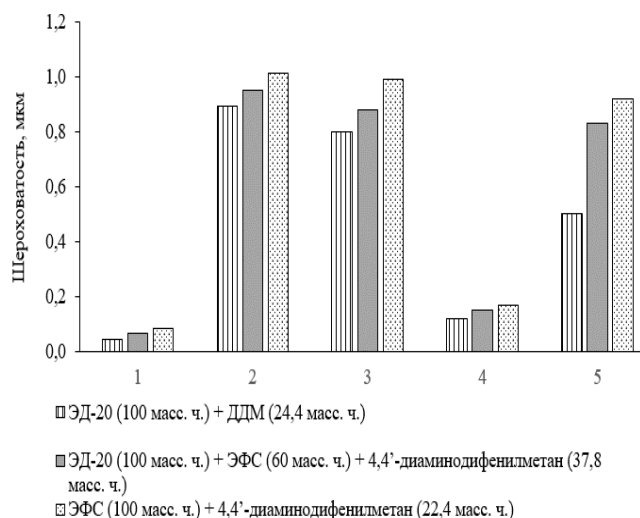


Рис. 2. Изменение шероховатости образцов при воздействии УФ-облучения:
1 – до УФ-облучения; 2 – в течение 7 суток; 3 – в течение 14 суток; 4 – в течение 22 суток; 5 – в течение 28 суток

Заключение

При воздействии УФ-облучения заметно изменяется толщина и шероховатость поверхности образцов. В течение 14 суток УФ-облучения в результате деструкции и окислительных процессов наблюдается повышение шероховатости образцов, затем в результате разрушения поверхностного слоя – снижение шероховатости примерно до начального уровня. Изменение шероховатости образцов отвержденных связующих под действием УФ-облучения носит циклический характер. При этом

затрагиваются свойства материала в объеме, что проявляется в заметном снижении ударной вязкости связующего.

Наблюдаемый эффект при воздействии повышенной температуры, кислорода воздуха и УФ-облучения характерен для процессов окислительной деструкции, приводящим к химическому изменению полимерного связующего.

Список литературы

1. Oligomeric hydroxyaryloxyphosphazene based on resorcinol / Bilichenko Y.V. [et al.] // Polymer Science, Series B. 2019. Vol. 61(3). P. 309 – 313.
2. Петрова А.П., Мухаметов Р.Р. Связующие для полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Клей. Герметики. Технологии. 2018. № 7. С. 21 – 27.
3. Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy / Monney L. [et al.] // Polymer Degradation and Stability. 1998. Vol. 62. P. 353 – 359.
4. Состав и некоторые свойства эпоксидных олигомеров на основе гексахлорциклотрифосфазена и дифенилолпропана / И.С. Сиротин [и др.] // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 2. С. 30 – 37.
5. Фосфазенсодержащие эпоксидиановые олигомеры / Ю.В. Биличенко [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 1. С. 42 – 47.
6. Methacrylate-containing phosphazene oligomers / Sirotn I.S. [et al.] // Polymer Science, Series B. 2022. Vol. 64(2). P. 109 – 116.
7. Advances in the synthesis of oligomer epoxyphosphazenes with reduced inflammability / Kireev V.V. [et al.] // Polymer Science, Series B. 2022. Vol. 64(2). P. 89 – 108.
8. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпоксифосфазеновый модификатор / С.С. Малаховский [и др.] // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 2. С. 26 – 32.

УДК 678.686.046

Мустафина А.Р., Нестерова А.Г., Руденко Ю.Г., Сурков И.В., Федякова Н.В., Чапала П.П.

Синтез воск-модифицированного олигоуретанакрилата для применения в выжигаемых материалах

Мустафина Алия Рустемовна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Нестерова Алевтина Германовна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий, alya.nesterova2011@yandex.ru;

Руденко Юрий Геннадьевич – аспирант 2 года кафедры химической технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Сурков Иван Викторович – студент 5 курса заочной формы кафедры химической технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

Федякова Наталья Владимировна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии полимерных лакокрасочных материалов и покрытий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Чапала Павел Петрович – к.х.н., руководитель лаборатории ООО «ХАРЦ Лабс»;

Общество с ограниченной ответственностью «ХАРЦ Лабс»,

Россия, Мытищи, 141001, Силикатная улица, дом 51А, строение 5.

Работа описывает синтез и характеристики воск-модифицированного олигоуретанакрилата, на основе которого была получена фотополимерная композиция для печати выжигаемых моделей на 3D-принтере. Изучена возможность применения полученной композиции в ювелирной промышленности, измерены физико-механические характеристики полученной фотополимерной композиции. Термогравиметрический анализ показал, что 97% массы образца разложилось при температуре 298,27°C. Был охарактеризован полученный олигомер методами ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии и методами гель-проникающей хроматографии.

Ключевые слова: олигоуретанакрилаты, выжигаемые материалы, 3D-печать, термогравиметрический анализ, ювелирная промышленность.

Synthesis of wax-modified oligourethane acrylate for use in burnout materials

Mustafina A.R.¹, Nesterova A.G.¹, Rudenko Y.G.¹, Surkov I.V.¹, Fedyakova N.V.¹, Chapala P.P.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Harz Labs LLC, Mytishchi, Russian Federation

The work describes the synthesis and characteristics of wax-modified oligourethanacrylate, on the basis of which a photopolymer composition was obtained for printing burnt models on a 3D printer. The possibility of using the resulting composition in the jewelry industry has been studied, the physical and mechanical characteristics of the resulting photopolymer composition have been measured. Thermogravimetric analysis showed that 97% of the sample mass decomposed at a temperature of 298.27°C. The resulting oligomer was characterized by nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, and gel-penetrating chromatography.

Keywords: oligo urethane acrylates, burnout materials, 3D printing, thermogravimetric analysis, jewelry manufacturing.

Введение

3D-печать в настоящее время широко применяется во многих областях промышленности [1]. Использование фотополимерной печати позволяет быстро и с высокой точностью изготавливать изделия, обладающие сложной формой [2,3]. Данные преимущества широко используются в ювелирной промышленности для создания моделей, которые пакуются, выжигаются и далее в полученную оболочку отливают драгоценные металлы [4,5]. В связи с этим фотополимерные материалы, используемые для получения изделий для последующего выжигания, должны соответствовать требованиям для обеспечения качества финального изделия: высокие физико-механические параметры, отсутствие золы после процесса выжигания [6,7].

Несмотря на значительный интерес к этой области, в литературе относительно мало данных об УФ-отверждаемых олигомерах, предназначенных для изготовления выжигаемых материалов. В связи с этим интересным представляется синтез олигоуретанакрилата, который может быть использован в этих целях.

Объекты и методы исследований

Для синтеза использовались 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ), 2-гидроксипропилакрилат (2-ГПА) и политетрагидрофуран (ПТГФ, $M_w = 2000$ г/моль), катализатор дибутилдилаурат олова (ДБТДЛО), ингибитор кислородной полимеризации фенолтиозин, разбавитель гександиолдиакрилат (ГДДА). В

качестве фотоинициатора использовали фенилбис(2,4,6-триметилбензоил) фосфин оксид. Содержание изоцианатных групп контролировали методом обратного титрования соляной кислотой в растворе дибутиламина. ИК-Фурье спектрометр Simex ФТ-801, оснащенного приставкой для работы в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и алмазным детектором, работающий в области 4000–500 см⁻¹, использовался для получения ИК-спектров. Спектры протонного ядерного магнитного резонанса (1H ЯМР) были получены в диметилсульфоксиде с использованием тетраметилсилана в качестве внутреннего эталона и записаны на спектрометре ЯМР Bruker (500 МГц). Термогравиметрические данные были получены в интервале от 30 до 900 С под аргоном при скорости нагрева 10 С/мин с использованием термогравиметрического анализатора Perkin Elmer Pyris 1. Спектры гель-проникающей хроматографии регистрировали на хроматографе Knauer, откалиброванном по стандартам (полистирол) с молекулярными массами 1×10³ – 1×10⁶, с использованием разбавителя ТГФ, рефрактометрического детектора, колонок PI-Gel 50, 100, 103, 104, 105 А при 30°C. Динамическую вязкость по Брукфильду находили с помощью ротационного вискозиметра (ВИС-Р-БМ). Для анализа реакционной способности использовался DLP принтер Prozen Shuffle. Печать изделий осуществляли на LCD принтере Creality Halot One, используя постоянную толщину слоя в 50 мкм, скорость отрыва – 200 мм/мин, высоты подъема печатающей платформы – 8 мм, скорость ретракта 200 мм/с. Исходные модели загружали в формате *.stl в слайсер ChituBox V1.9.2. Для измерения физико-механических свойств из композиций печатали образцы размерами, установленными ГОСТ 4648–2014, для определения их прочности на трехточечный статический изгиб на универсальной разрывной машине (Dongguan Hongtuo TM2101—T7).

Экспериментальная часть

В трехгорлую круглодонную колбу, оснащенную вертикальной мешалкой, термометром и капельной воронкой загружается 27 г ГМДИ (0.16 моль) с растворенным в нем 0.08 г ДБТДЛ (400 ppm). При перемешивании в колбу прибавляется по каплям 18.63 г 2-ГПА (0.16 моль) с растворенным в нем 0.12 г фенотизана (600 ppm). Реакция осуществляется при перемешивании при температуре не выше 40 °С до момента, при котором изоцианатное число продукта на первой стадии не будет равно теоретическому (14.08 %). На второй стадии поочередно прибавляются по каплям 60 г ГДДА, используемого в качестве разбавителя и 160.52 г ПТГФ 2000 (0.08 моль) (рис. 1). Реакция осуществляется при перемешивании при температуре не выше 60 °С до момента, при котором отсутствует пик поглощения в области 2450–2400 см⁻¹, соответствующий пику поглощения изоцианатной группы. Конечный продукт представляет собой 80% раствор в ГДДА.

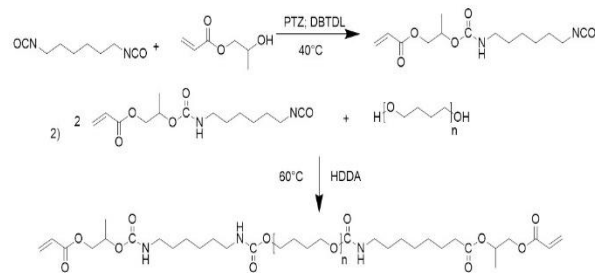


Рис. 1. Реакция получения олигоуретанакрилата

Реакционная смесь была изучена в ходе реакции при помощи метода Фурье-ИК спектроскопии (рис. 2).

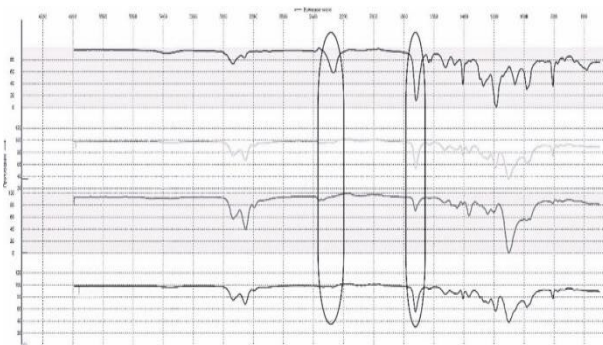


Рис. 2. ИК-спектры стадий синтеза

В ходе синтеза отмечено одновременное убывание пика в области 2445 см⁻¹, соответствующий пику поглощения валентных колебаний изоцианатной группы и росту пика при 1700 см⁻¹, который относится к пику поглощения карбонильной группы, а также появление пика в области 1650 см⁻¹, что соответствует пику поглощения двойных связей.

Полученный олигомер был охарактеризован с использованием 1H спектроскопии (рис. 3).

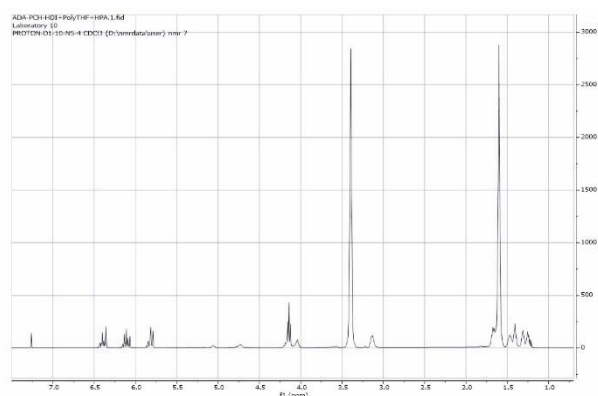


Рис. 3. 1H ЯМР спектр олигомера

Молекулярное массовое распределение полученного олигомера было исследовано при помощи гель проникающей хроматографии (рис. 4).

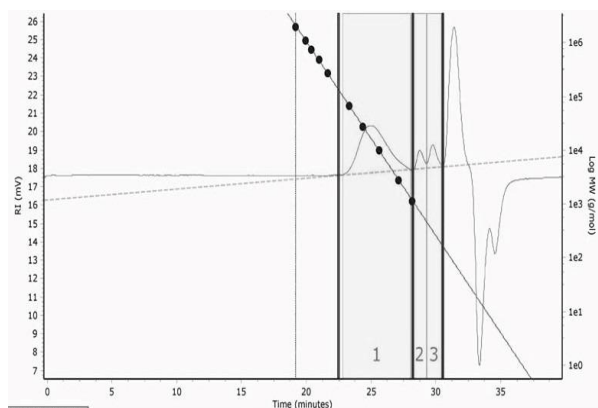


Рис. 4. ГПХ хроматограмма олигомера в ТГФ

В результате на колонке были получены 3 пика. Первый пик соответствует основному продукту. Второй и третий пик – разбавитель ГДДА и избыток 2-ГПА, использующиеся в ходе получения олигомера. Полученный олигомер характеризуется индексом полидисперсности – 1.85. Второй и третий пик имеют полидисперсность 1.03 и 1.04 соответственно, что свидетельствует о том, что это индивидуальные соединения.

Вязкость полученной смолы составила 59000 мПа·с при 25 °С.

На основе полученного олигомера была получена фотополимерная композиция. Вязкость полученного материала составила 320 мПа·с при 25 °С. Необходимо отметить тот факт, что вязкость полученной смолы существенно влияет на скорость

печати, поэтому предпочтительными являются составы с низкой вязкостью.

Для полученного материала была изучена реакционная способность и определены постоянные критической энергии фотополимеризации и глубины проникновения для подбора параметров печати [8] (рис. 5).

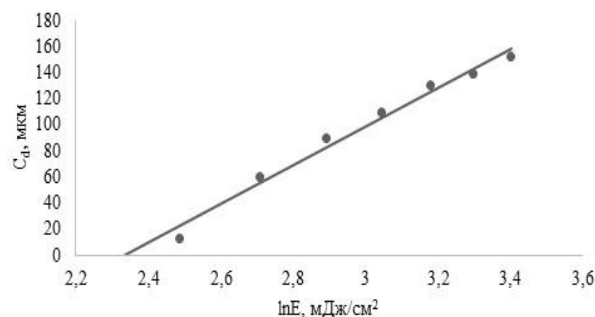


Рис. 5. Рабочая кривая фотополимерной композиции в логарифмических координатах

На основе полученного материала были получены образцы и измерена прочность при 3-х точечном изгибе и прочность при растяжении.

В результате исследования были получены следующие данные (табл. 1).

Величины данных физико-механических параметров позволяют осуществлять процесс изготовления изделий при помощи фотополимерной печати без дефектов и с высокой точностью.

Таблица 1. Физико-механические свойства полученных моделей

Прочность на изгиб, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Относительное удлинение, %
23	242	19	99	32

Полученный образец материала также был изучен при помощи термогравиметрического анализа в инертной среде (рис. 6).

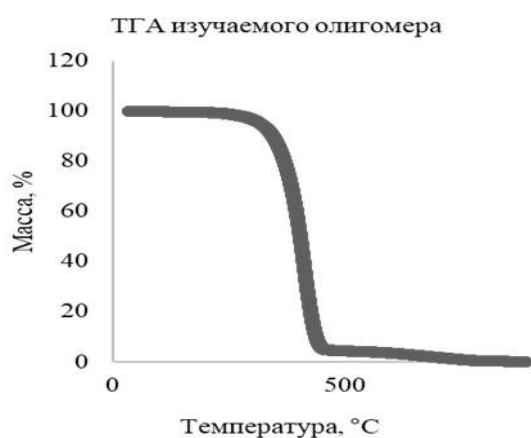


Рис. 6. ТГА полученного изделия в аргоне

Было показано, что напечатанное изделие разлагается в инертной среде практически без остатка, что является необходимым требованием при

разработке выжигаемых фотополимерных смол для 3D-принтеров.

Заключение

Был синтезирован олигомер на алифатической основе, ранее не описанный в литературе. Строение полученного соединения было подтверждено путем использования ЯМР, ИК- спектроскопии, а также методами ГПХ. Комплекс физико-механических параметров и способность материала к выгоранию способствуют внедрению полученного материала в ряд УФ-отверждаемых материалов, используемых в ювелирной промышленности [9, 10].

Список литературы

1. Scope of 3D printing in manufacturing industries- A review / Sandeep B. [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 45. P. 6941-6945.
2. 3D Printing: Basic principles and applications / Thakar C. M. [et al.] // Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 51. P. 842-849.
3. Pazhamannil R. V., Govindan P. Current state and future scope of additive manufacturing technologies via

vat photopolymerization // Materials Today: Proceedings. 2021. Vol. 43. P. 130-136.

4. Abisuga O. A., Doran K., de Beer D. Study of Investment Casting Process For 3D Printed Jewellery Design // MATEC Web Conf. 2022. Vol. 370. P. 04002.

5. Application of computer 3D printing technology in jewelry processing model. International Conference on Computer Science and Communication Technology (ICCSCT 2022). / Shi Z.: SPIE, 2022. International Conference on Computer Science and Communication Technology (ICCSCT 2022).

6. Pattnaik S., Karunakar D. B., Jha P. K. Developments in investment casting process – A review // Journal of Materials Processing Technology. 2012. Vol. 212. № 11. P. 2332-2348.

7. Wannarumon S., Grande M. A. Comparisons of computer fluid dynamic software programs applied to jewelry investment casting process // World academy of science, Engineering and Technology. 2009. Vol. 55. P. 88-95.

8. Light intensity influence on critical energy and penetration depth for vat photopolymerization technology / Rudenko Y. [et al.] // Progress in Additive Manufacturing. 2024. Vol. 9. № 2. P. 553-561.

9. Ferreira T., Almeida H. A., Bártolo P. J., Campbell I. Additive Manufacturing in Jewellery Design // ASME 2012 11th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. T. Volume 4: Advanced Manufacturing Processes; Biomedical Engineering; Multiscale Mechanics of Biological Tissues; Sciences, Engineering and Education; Multiphysics; Emerging Technologies for Inspection and Reverse Engineering; Advanced Materials and Tribology. 2012. P. 187-194.

10. Pattnaik S., Jha P. K., Karunakar D. B. A review of rapid prototyping integrated investment casting processes // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications. 2014. Vol. 228. № 4. P. 249-277.

УДК 667.6

Павлов А.В., Хакимова А.И., Федякова Н.В., Зеленская А.Д.

Неорганические пигменты в рецептурах антиобледенительных полиуретановых лакокрасочных материалов

Павлов Александр Валерьевич – старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, alexanderpavlov2013@mail.ru;

Хакимова Алина Ильдаровна – студентка магистратуры 1 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Федякова Наталия Владимировна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Зеленская Александра Дмитриевна – инженер I категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе рассмотрено применение неорганических пигментов в рецептурах полиуретановых лакокрасочных материалов и их влияние на гидрофобные и антиобледенительные свойства покрытий, формируемых на основе данных материалов. Приведены основные свойства модельных лакокрасочных материалов и покрытий на их основе, а также специальные свойства данных покрытий.

Ключевые слова: лакокрасочные материалы, антиобледенительные свойства, полиуретаны, пигментирование.

Inorganic pigments in formulations of anti-icing polyurethane paint materials

Pavlov A.V., Khakimova A.I., Fedyakova N.V., Zelenskaya A.D.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper considers the use of inorganic pigments in the formulations of polyurethane paint and varnish materials and their effect on the hydrophobic and anti-icing properties of coatings formed on the basis of these materials. The main properties of model paint and varnish materials and coatings based on them, as well as special properties of these coatings are given.

Keywords: paint and varnish materials, anti-icing properties, polyurethanes, pigmentation.

Введение

Лакокрасочная промышленность относится к древнейшим отраслям химической технологии, основными направлениями деятельности которой являются разработка и производство непосредственно лакокрасочных материалов (ЛКМ), а также нанесение и формирование различными методами лакокрасочных покрытий (ЛКП) на их основе, а также их испытания. Продукция данной отрасли позволяет не только придавать окрашиваемой поверхности необходимые декоративные свойства, но и защищать ее от воздействия неблагоприятных факторов внешней среды. К одному из таких факторов относится атмосферное обледенение. Атмосферное обледенение – глобальная проблема, приносящая колоссальный ущерб экономике многих стран, преимущественно расположенных в северных широтах [2,3]. Полиуретановые ЛКМ способны формировать покрытия высокого качества, поэтому одной из перспективных возможностей использования данных материалов является их применение для получения гидрофобных покрытий, в том числе и антиобледенительных. В соответствии с проведенным анализом на антиобледенительные свойства поверхности влияют 2 основных фактора: гидрофобные свойства ЛКП и структура (рельеф) поверхности [4,5].

Объекты и методы исследований

В качестве основы для пигментирования была выбрана ранее разработанная лаковая композиция [6] на основе модифицированной кремнийорганическими соединениями гидроксилсодержащей смолы. Отвердитель для формирования покрытий – алифатический полиизоцианат (ГДИ-тример) – позволяет получать атмосферостойкие полиуретановые ЛКП, обладающие высокой химической стойкостью. Ранее было исследовано влияние пигмента белого цвета диоксида титана рутильной модификации на свойства антиобледенительных покрытий [3]. В данном исследовании для пигментирования были выбраны окись хрома пигментная марки ОХП-1, красный и чёрный синтетические железоксидные пигменты (ж/о пигменты). Выбранные пигменты обладают свето- и атмосферостойкостью, хорошей химической стойкостью, высокой укрывистостью, а также широко распространены в лакокрасочной промышленности, являясь доступными сырьевыми компонентами. В работе использовались стандартные методы испытаний (методики в соответствии с ГОСТ) для лакокрасочных материалов и покрытий, принятых в лакокрасочной отрасли.

Экспериментальная часть

Для определения соотношений базовых компонентов в монопигментных композициях по тарировочной кривой [7] была выбрана высокая

константа наполнения ($K_n = 47$), соответствующая середине области грунтовок. Также были определены маслосмеккости окиси хрома пигментной (ОХП-1), красного и чёрного ж/о пигментов в соответствии с ГОСТ 21119.8 (табл.1). Зная, что константа наполнения – произведение степени пигментирования и адсорбционной емкости пигмента (в частности, маслосмеккости 1 рода), были найдены степени пигментирования (соотношения пленкообразователь:пигмент) в каждом случае. Изготовление монопигментных композиций осуществляли на лабораторной диспергирующей установке марки ЛДУ-3 МПР. В качестве мелющих тел использовался бисер из оксида циркония диаметром 0,8-1,2 мм.

Таблица 1. Маслосмеккости первого рода пигментов

№	Пигмент	Маслосмеккость, г/100 г
1	ОХП-1	22
2	Красный ж/о пигмент	25
3	Чёрный ж/о пигмент	13

Полученные монопигментные ЛКМ были выдержаны при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего были определены свойства жидких ЛКМ (табл. 2). Повышенные условная вязкость и массовая доля нелетучих веществ монопигментной композиции, содержащей чёрный ж/о пигмент, обусловлены высокой удельной поверхностью и адсорбционной емкостью пигмента.

Далее композиции были нанесены на подготовленные по ГОСТ 8832 пластинки из стали, листового стекла и чёрной полированной жести методом пневматического распыления. После были определены основные свойства полученных ЛКП (табл. 3). Все ЛКП обладают хорошими физико-механическими характеристиками. ЛКП, содержащие окись хрома пигментную (ОХП-1), относятся к полуматовым покрытиям, содержащие красный ж/о пигмент – к матовым покрытиям, содержащие чёрный ж/о пигмент – к глубоко матовым. Для ЛКП, полученных на основе монопигментных композиций, были определены краевой угол смачивания (КУС) методом лежащей капли и шероховатость поверхности с помощью профилометра (табл. 4).

Таблица 2. Свойства антиобледенительных полиуретановых ЛКМ

Характеристика	Значение			Метод испытаний
	ОХП-1	Красный ж/о пигмент	Чёрный ж/о пигмент	
Цвет ЛКМ	Оливково-зеленый	Красно-коричневый	Черный	Визуально
Внешний вид ЛКМ	Однородная суспензия		Вязкая однородная суспензия	Визуально
Массовая доля нелетучих веществ, % масс.	69,0	69,2	79,8	ГОСТ 31939
Условная вязкость по ВЗ-246 (4 мм) при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, с	21	25	Тиксотропная	ГОСТ 8420
Степень перетира, мкм	20-25			ГОСТ 31973
Время высыхания до степени 3, ч	3,5	3,5	3	ГОСТ 19007

Таблица 3. Характеристики ЛКП на основе монопигментных ЛКМ

Характеристика		Значение			Метод испытаний
		ОХП-1	Красный ж/о пигмент	Чёрный ж/о пигмент	
Цвет ЛКП		Оливково-зеленый	Красно-коричневый	Черный	Визуально
Внешний вид ЛКП		Однородная поверхность без дефектов			Визуально
Толщина покрытия, мкм	сталь	40	44	37	ГОСТ 31993
	жест	38	43	37	
	стекло	42	39	41	
Адгезия методом решетчатых надрезов, балл		1	1	1	ГОСТ 15140
Прочность при ударе, У-1, см		50	50	50	ГОСТ 4765
Эластичность пленки при изгибе, мм		1	1	1	ГОСТ 6806
Блеск, БФ5М-45/45, ед. блеска		31	15	1	ГОСТ 896
Твердость по маятниковому прибору, выдержка 14 дней, относ. ед.		0,59	0,63	0,52	ГОСТ 5233

Приведенные результаты свидетельствуют о взаимосвязи гидрофобных свойств данных ЛКП и шероховатости их поверхности: чем больше шероховатость ЛКП, тем в большей степени проявляются гидрофобные свойства, при этом важно учитывать и природу пигмента, входящего в рецептуру ЛКМ. Также для полученных покрытий были определены: стекание воды с ЛКП – при приведении пластинок в вертикальное положение капли воды легко соскальзывали с поверхностей

ЛКП; образование наледи на ЛКП при отрицательных температурах – спустя 15 секунд после извлечения пластинок из морозильной камеры замороженные капли воды легко отделялись от ЛКП при прикосновении. Кроме того, были определены адгезия льда к ЛКП методом отрыва примороженного грибка и стойкость к статическому воздействию дистиллированной воды и 3 % раствора NaCl в течение 48 часов (табл. 5).

Таблица 4. Краевые углы смачивания и шероховатости поверхностей ЛКП на основе монопигментных ЛКМ

Пигмент	Характеристика и значение			
	Краевой угол смачивания, °	Ra, мкм	Rq, мкм	Rz, мкм
ОХП-1	100,33	0,224	0,278	1,472
Красный ж/о пигмент	102,28	0,236	0,295	1,676
Чёрный ж/о пигмент	107,62	0,880	1,082	5,804

Таблица 5. Результаты специальных испытаний ЛКП на основе монопигментных ЛКМ

Пигмент	Испытание				
	Стекание воды с ЛКП	Образование наледи на ЛКП	Адгезия льда к ЛКП, МПа	Стойкость к статическому воздействию жидкостей	
				вода (48 ч)	3 % р-р NaCl (48 ч)
ОХП-1	Пройдено	Пройдено	0	Без изменений	Без изменений
Красный ж/о пигмент					
Чёрный ж/о пигмент					
	Метод испытаний				
	Органолептический метод	Методика ООО «НИИ Транснефть»		ГОСТ 9.403	

Показано, что все ЛКП успешно прошли специальные испытания.

Заключение

Таким образом, ЛКП с наилучшими гидрофобными свойствами формирует монопигментная композиция на основе чёрного железоксидного пигмента ($\text{КУС} = 107,62^\circ$), что обусловлено способностью данного пигмента формировать развитый рельеф поверхности ЛКП. Использование красного железоксидного пигмента в монопигментных композициях значительным образом не влияет на гидрофобные свойства формируемой поверхности ЛКП ($\text{КУС} = 102,28^\circ$), что сравнимо с исходным лаковым покрытием ($\text{КУС} = 102,50^\circ$). Введение в композицию гидрофильного оксида хрома пигментного ухудшает гидрофобные свойства поверхности формируемых ЛКП ($\text{КУС} = 100,33^\circ$): можно предположить, что данный недостаток можно устранить понижением константы наполнения. Данная работа имеет практическую значимость для прогнозирования гидрофобных и антиобледенительных свойств полиуретановых лакокрасочных покрытий и дальнейших исследований в этой области.

Список литературы

1. Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д. Система антикоррозионного антиобледенительного

лакокрасочного покрытия для защиты металлических поверхностей // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 6 (255). С. 74-76.

2. Пигментированное гидрофобное полиуретановое лакокрасочное покрытие / А.В. Павлов [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 6 (268). С. 97-99.

3. Кот А. Покрытия, препятствующие обледенению // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 9. С. 30-31.

4. Исследование термических свойств фторпарафинов и гидрофобных покрытий на их основе / Н.И. Нефедов [и др.] // Труды ВИАМ. 2017. № 2 (50). С. 11.

5. Павлов А.В., Федякова Н.В., Курякина О.А. Применение полиуретанового лака для создания гидрофобного лакокрасочного покрытия // Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции: Развитие современной науки и технологий в условиях трансформационных процессов (Москва, 22 февраля 2023 г.). – СПб.: Печатный цех, 2023. С. 265-268.

6. Федякова Н.В., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Щербина А.А. Влияние степени пигментирования на блеск алкидно-уретановых эмалей // Лакокрасочные материалы и их применение. 2023. № 4. С. 28-32.

УДК 678.073:628.544

Павлов Д.П., Серенко О.А., Гончарук Г.П., Шишкинская В.А.

Исследование свойств высоконаполненных резинопластов на основе смеси полиэтиленов высокой и низкой плотности

Павлов Даниил Петрович – магистрант 2-го курса кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Серенко Ольга Анатольевна – д.х.н., проф., гл.н.с. лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН; ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.

Гончарук Галина Петровна – к.х.н., с.н.с. лаборатории структуры полимерных материалов ИСПМ РАН; ФГБУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Россия, Москва, 117393, Профсоюзная улица, дом 70.

Шишкинская Вероника Александровна – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, м.н.с. лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН, dia-diaa@bk.ru;

ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28, стр.1.

В работе показано влияние состава полиолефиновой матрицы на свойства композитов, содержащих 80 и 90 масс. % резиновой крошки. Представлены данные о верхнем пределе текучести матрицы, а также прочности и деформации при разрыве резинопластов с различным содержанием полиэтилена высокой плотности. Выявлено, что для высоконаполненных резинопластов допустима вариативность состава матрицы, и открывается возможность получения резинопластов на основе смешанных отходов полиэтиленов.

Ключевые слова: полиэтилен, резинопласты, отходы, резиновая крошка, измельчение, прессование.

Study of the properties of rubber plastics based on a mixture of high and low-density polyethylene

Pavlov D.P.¹, Serenko O.A.², Goncharuk G.P.³, Shishkinskaya V.A.^{1,2}

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

³N.S. Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The paper shows the effect of the composition of the polyolefin matrix on the properties of composites containing 80 and 90 masses. % of the rubber crumb. Data on the upper yield strength of the matrix, as well as the tensile strength and deformation of rubber plastics with different high-density polyethylene contents are presented. It was revealed that for highly filled rubber plastics, the variability of the matrix composition is acceptable, and the possibility of obtaining rubber plastics based on mixed polyethylene waste opens up.

Keywords: polyethylene, rubber plastics, waste, rubber chips, crushing, pressing.

Введение

Среди полимерных отходов особое место занимают отходы резины. Традиционным способом их переработки является измельчение и дальнейшее применение резиновой крошки (РК) в качестве наполнителей в составе различных материалов. Например, измельченные отходы резины используются в дорожном строительстве при их введении в битум, асфальтобетон или в составе мягких резиновых покрытий; применяют частицы резины при производстве сорбентов [1-5]. Введение порошка резины в термопластичные полимеры позволило разработать композитные гидроизоляционные и кровельные материалы. Композиты на основе термопластичных полимеров (преимущественно, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид) и резиновой крошки получили название резинопластов [6].

Необходимость решения задач по рациональному использованию полимерных отходов, в том числе и отходов резины, актуализирует исследования по разработке материалов, состоящих преимущественно из полимерных отходов, или доля которых в составе композиции превышает содержание остальных ингредиентов. Несмотря на то, что РК широко используется в составе автодорожных покрытий, её содержание не превышает 15 масс. %. В составе гидроизоляционных материалов содержание РК выше, но не более 40-60 масс. %. В отличие от упомянутых материалов, покрытия из РК как мягкие, травмобезопасные и долговечные, содержат 85-90 масс. % РК. Эти материалы широко применяются при строительстве спортивных и детских площадок, велодорожек, теннисных кортов [7]. Сдерживающим фактором их широкого распространения является использование полиуретановой смолы и

специального оборудования, что сказывается на стоимости готовой продукции.

Ранее было установлено, что резинопласты на основе полиолефинов при содержании крошки из измельченных отходов резины на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) выше 60 масс. % не только сохраняют монолитность готового изделия, но и характеризуются деформационными свойствами, близкими к эластомерам [8]. При этом используемые для получения этих резинопластов термопласты сохраняют функцию матричных полимеров. С позиции максимально возможного использования отходов полимеров в составе композитов, было бы целесообразно заменить исходные полиолефины на их отходы. Однако известно, что отходы полиолефинов, в частности, отходы полиэтилена, представляют собой смесь полиэтиленов низкой и высокой плотности. Это обстоятельство может повлиять на механические свойства высоконаполненных резинопластов.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава матричного полимера, содержащего ПЭНП и ПЭВП, на механические характеристики высоконаполненных резинопластов с содержанием РК 80 и 90 масс. %.

Объекты и методы исследований

Для получения композитов использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 10803-020 и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 277-73 производства «Казаньоргсинтез», а также их смеси ПЭНП/ПЭВП в соотношении 30/70, 50/50 и 70/30 масс. %. Исходный ПЭНП и смеси полимеров представляли собой порошки, полученные методом упруго-деформационного измельчения. ПЭВП использовали в виде гранул. Наполнителем служила резиновая крошка, полученная упруго-деформационным измельчением автомобильных уплотнителей на основе этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) с размером частиц 50-1000 мкм.

Образцы резинопластов были получены смешением порошков полиэтиленов (или гранул ПЭВП) с РК в одношнековом экструдере (температура в двух зонах обогрева 160 и 170 °C) и последующем прессовании полученных смесей под давлением 10 МПа при температуре 160 °C в течение 10 минут. Для испытаний были получены пластины толщиной 2 мм. Механические испытания проводили на динамометрической установке 203Р-005, скорость растяжения 20 мм/мин. Образцы представляли собой двухсторонние лопатки с размером рабочей области 5×35 мм.

Обсуждение результатов

Характеристики матриц исследуемых композитов приведены в таблице 1. Определены верхний предел текучести, прочность и деформация при разрыве.

На рисунке 1 представлены значения прочности и деформации при разрыве резинопластов с содержанием РК 80 и 90 масс. %.

Таблица 1. Свойства исходных смесей ПЭНП и ПЭВП

Матрица ПЭНП/ПЭВП, %	Верхний предел текучести, МПа	Прочность, МПа	Деформация при разрыве, %
100/0	9	12	550
30/70	19	15	151
50/50	20	8	20
70/30	13	14	473
0/100	29	16	280

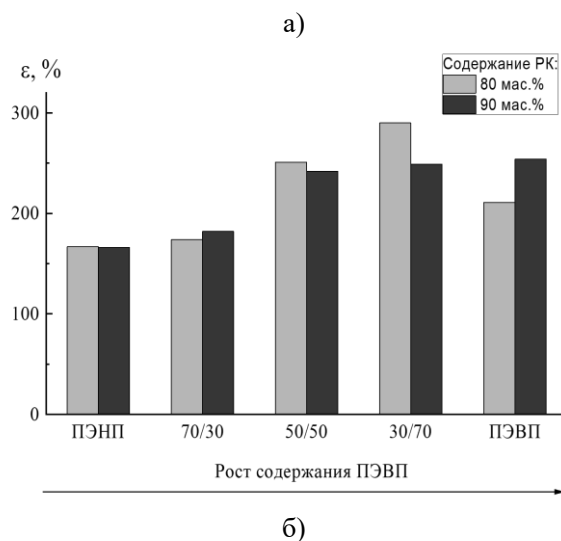
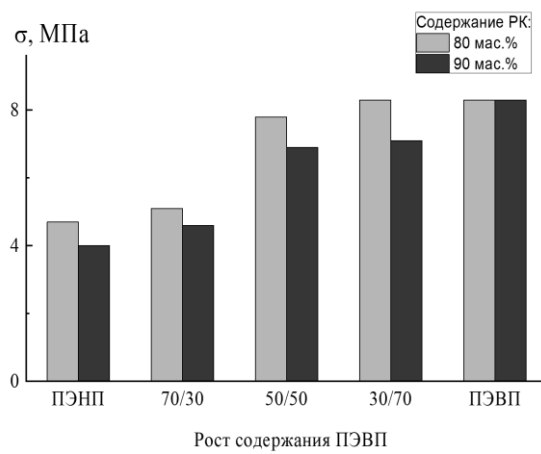


Рис. 1. Гистограмма изменения прочности (а) и деформации при разрыве (б) резинопластов в зависимости от содержания ПЭВП в матрице

Как видно, при введении в матрицу ПЭНП до 30 масс. % ПЭВП прочность и деформация при разрыве образцов практически одинаковы (1 и 2 столбцы гистограммы), такая же закономерность наблюдается для резинопластов на основе чистого ПЭВП и содержащего в составе матрицы до 30 масс. % ПЭНП (4 и 5 столбцы гистограммы). Данное явление позволяет утверждать, что наличие в ПЭНП примесей ПЭВП, а также примесей ПЭНП в матрице на основе ПЭВП, практически не влияет на свойства получаемых резинопластов. Уникальной особенностью обладает материал на основе смешанной матрицы с равным соотношением ПЭНП

и ПЭВП (50/50), которая разрушается хрупко (табл. 1). Однако при введении 80 и 90 % РК резинопласты на ее основе характеризуются свойствами, близкими к свойствам резинопластов на основе ПЭВП. Полученные результаты указывают на то, что для высоконаполненных резинопластов допустима вариативность состава матрицы, и, как следствие, открывается возможность получения резинопластов на основе смешанных отходов ПЭ.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно заключить, что состав матрицы резинопластов на основе ПЭ вариативен, и при получении материалов этого типа из полиэтиленовых отходов нет необходимости предварительного их разделения на ПЭНП и ПЭВП. Высоконаполненные резинопласты на основе вторичного ПЭ могут найти применение в получении травмобезопасных эластичных покрытий без изменения технологии и техники, используемой при укладке традиционных асфальтобитумных дорожных смесей [9].

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00277-24-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Chittella H., Yoon L. W., Ramarad S., Lai Z.-W. Rubber waste management: A review on methods, mechanism, and prospects // *Polymer Degradation and Stability*. 2021. Vol. 194. P. 109761.
2. Rubber wastes recycling for developing advanced polymer composites: A warm handshake with sustainability / Wiśniewska P. [et al.] / *Journal of Cleaner Production*. 2023. Vol. 427. P. 139010.
3. Recent efforts on investigating the effects of recycled rubber content on the mechanical properties of structural concrete / Eissa M. [et al.] / *Discover Civil Engineering*. 2024. Vol. 1. № 16.
4. Gabryś K. Experimental research on compressibility characteristics of recycled concrete aggregate: recycled tire waste mixtures // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2023. Vol. 25. P. 1966–1977.
5. Sustainable solutions for railway using recycled rubber / Qi Y. [et al.] / *Transportation Geotechnics*. 2024. Vol. 46. P. 101256.
6. Резинопласты – новый класс дисперсно-наполненных композиционных материалов / О.А. Серенко [и др.] // *Химическая промышленность*. 2003. № 7. С. 34-39.
7. Гусев А.Д., Петрянина Л.Н., Дерина М.А. Влияние характеристик резиновой крошки на свойства уличных травмобезопасных покрытий // *Экология и промышленность России*. 2021. Т. 25. № 2. С. 12-17.
8. Хрупкопластичный переход в композитах полимер-частицы резины / Серенко О.А., Гончарук Г.П., Оболонкова Е.С., Баженов С.Л. / *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2006. Т. 48. № 3. С. 481-494.
9. Подольский В.П., Пospelов П.И., Глаголев А.В., Смирнов А.В. Строительство автомобильных дорог. Дорожные покрытия. М.: Академия, 2015. 304 с.

УДК 661.689

Паращенко Н.М., Лыженков З.А., Матвеев В.С., Тупиков А.С.

Исследование процесса покрытия неорганического носителя расплавленным металлическим натрием с целью применения в синтезе полидиметилсилана

Паращенко Никита Макарович – студент 1 курса магистратуры передовой инженерной школы химического инжиниринга и машиностроения, nikita.parashchenko1@mail.ru;

Лыженков Захар Александрович – студент 1 курса магистратуры передовой инженерной школы химического инжиниринга и машиностроения;

Матвеев Владимир Сергеевич – студент 1 курса магистратуры передовой инженерной школы химического инжиниринга и машиностроения;

Тупиков Антон Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена исследованию современных методов синтеза полидиметилсилана, используемого в качестве исходного вещества для композиционных материалов, применяемых в аэрокосмической промышленности. Традиционные методы производства полидиметилсилана характеризуются высокой пожарной и экологической опасностью. В статье предложен альтернативный подход, включающий нанесение одного из реагентов, металлического натрия, на твердый инертный носитель, что позволяет повысить безопасность процессов и уменьшить негативное воздействие на окружающую среду.

Ключевые слова: полидиметилсилан, пожаробезопасная технология, инертный носитель, аэрокосмическая промышленность.

Investigation of inorganic carrier coating with molten metallic sodium for application in polydimethylsilane synthesis

Parashchenko N.M., Lyzhenkov Z.A., Matveev V.S., Tupikov A.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article is devoted to the study of modern methods of synthesis of polydimethylsilane, used as a starting substance for composite materials used in the aerospace industry. Traditional methods of polydimethylsilane production are characterized by high fire and environmental hazards. In the article an alternative approach is proposed, including the application of one of the reagents, metallic sodium, on a solid inert carrier, which allows to increase the safety of the processes and reduce the negative impact on the environment.

Keywords: polydimethylsilane, fire-safe technology, inert carrier, aerospace industry.

Введение

Полидиметилсилан (ПДМС) представляет собой полимер, мономерным звеном которого является атом кремния, связанный с двумя метильными группами (рис. 1). Он занимает важное место в списке полимерных материалов и обеспечивает высокую прочность при высоких температурах, а также химическую и электрическую устойчивость, что делает его идеальным выбором для использования в экстремальных условиях [1].

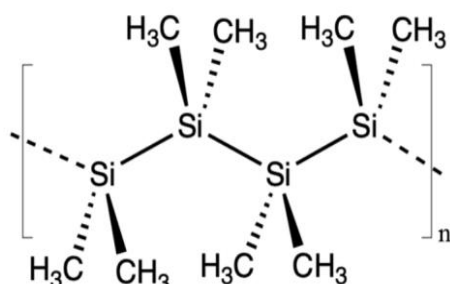


Рис.1. Структурная формула составного повторяющегося звена полидиметилсилана

ПДМС традиционно получают посредством конденсации по типу реакции Вюрца, которая

включает взаимодействие диметилдихлорсилана с металлическим натрием при температуре 90 – 200 °С в присутствии инертного газа (аргона) и органического растворителя, такого как толуол или ксилол (рис. 2) [2]. Этот метод, хотя и эффективен, имеет несколько значительных недостатков. Прежде всего, он сопряжен с высоким риском возгорания из-за использования больших объемов крайне реакционноспособного металлического натрия, а также легковоспламеняющихся и токсичных растворителей при высоких температурах.

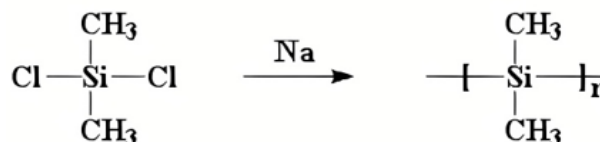


Рис.2. Суммарная реакция процесса алкохолиза метиловых эфиров жирных кислот триметилпропаном

Одним из альтернативных подходов является метод, при котором металлический натрий предварительно наносится на твердый

водорастворимый неорганический носитель, например, хлорид натрия.

Преимущества этого метода заключаются не только в повышении безопасности, но и в возможности регулирования скорости реакции за счет изменения температуры носителя, а также в возможности повторного использования носителя после окончания реакции (табл. 1). Эксперименты показали, что такой метод позволяет получить ПДМС высокой чистоты с минимальным количеством побочных продуктов и высокой конверсией натрия [3].

Таблица 1. Преимущества использования соли-носителя в синтезе ПДМС

Преимущество	Комментарий
Пожаробезопасность	Отсутствие легковоспламеняющихся жидкостей
Контроль процесса	Возможность регулировать соотношение реагентов и температуру твёрдого носителя
Качество продукта	Высокая селективность процесса

Целью данной работы являлось исследование влияния инертного газа и соотношения веществ на стадию подготовки исходных реагентов для синтеза ПДМС, а именно на процесс покрытия соли-носителя металлическим натрием.

Экспериментальная часть

Экспериментальные исследования проводились с использованием ротационного испарителя в круглодонной колбе объёмом 250 мл при скорости вращения колбы 160 об/мин и давлении инертного газа (аргона) 1 атм.

Для исследования процесса покрытия соли металлическим натрием хлорид натрия сушили в течение 10 минут при температуре 200 °С. Затем колбу присоединяли к ротационному испарителю, дважды вакуумировали установку и продували аргоном до атмосферного давления, чтобы исключить попадание воздуха. Далее в перчаточном боксе, также заполненном аргоном, отрезали необходимое количество металлического натрия и загружали в колбу, также вакуумировали и продували аргоном до атмосферного давления. В течение 2 минут при температуре 200 °С плавил натрий, включали перемешивание и проводили процесс покрытия соли натрием в течение 10 минут, после чего выключали нагрев, позволяя реакционной смеси охладиться до 30 °С и выключали перемешивание.

Результаты и их обсуждение

При исследовании влияния соотношения хлорида натрия и металлического натрия на процесс и качество покрытия соли, её мольный избыток

варьировали от 5- до 35-кратного. После проведения покрытия и охлаждения колбы, её содержимое высыпалось на подложку в перчаточном боксе в среде инертного газа (аргона) и подсчитывалось количество образовавшихся агломератов натрия, которые выделяются металлическим блеском. Как видно из рисунка 3, наилучшее качество покрытия соли достигается при её 25-кратном избытке по отношению к натрию. При данном соотношении наблюдалось образование наименьшего количества агломератов, что говорит о равномерном нанесении натрия на соль.

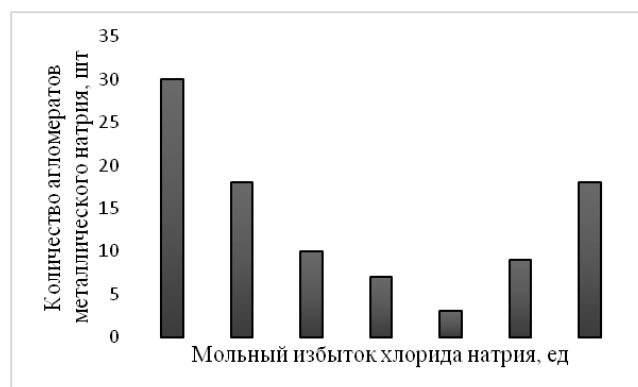


Рис. 3. Влияние мольного избытка хлорида натрия к металлическому натрию на количество образующихся агломератов натрия. Скорость перемешивания – 160 об/мин, время перемешивания – 10 мин

Влияние инертного газа (аргона) было изучено в двух опытах. В первом опыте установка вакуумировалась не полностью, до остаточного давления 100 мм рт. ст., что позволяло оставить в ней некоторое количество кислорода. В результате наблюдалось образование белых чешуек оксида натрия, что в дальнейшем повлияет на чистоту получаемого полидиметилсилана и селективность процесса за счёт образования побочных полисилоксанов (рис. 4).



Рис. 4. Покрытие хлорида натрия металлическим натрием в среде аргона с содержанием кислорода воздуха не более 10 %

Во втором опыте установка дважды вакуумировалась и продувалась аргоном до достижения атмосферного давления, что позволило избежать попадания кислорода воздуха в неё и предотвратить образование оксида натрия (рис. 5).



Рис.5. Покрытие хлорида натрия металлическим натрием в среде чистого аргона

Исходя из этого, следует сделать вывод о необходимости тщательного вакуумирования установки и использования инертного газа в процессе покрытия соли металлическим натрием для повышения селективности дальнейшего синтеза ПДМС.

Заключение

Таким образом, в результате данного исследования было найдено оптимальное соотношение хлорида натрия и металлического натрия для достижения наилучшего покрытия твёрдого носителя металлом, а также доказана необходимость использования в данном процессе инертного газа для достижения высокой селективности в последующей реакционной стадии – полимеризации диметилдихлорсилана под действием металлического натрия с образованием полидиметилсилана.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

Список литературы

1. Семенов В. В. Получение, свойства и применение олигомерных и полимерных органосиланов // Успехи химии. 2011. Т. 80. №. 4. С. 335-361.
2. Pyrolysis and thermal degradation studies of silane-carbosilane transformation using hyphenated thermal analysis / Krishnan G. S. [et al.] / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. Vol. 164. P. 105535.
3. Способ получения полидиметилсилана: пат. 2285702 Рос. Федерация. № 2005116595/04 /Семенов В.В, Черепенникова Н.Ф.; заявл. 31.05.2005; опубл. 20.10.2006, Бюл. № 29. 8 с.

УДК 541.64:547.241

Пашева Е.Ю., Ключенко М.А., Анафина Н.М., Тихонов Д.А., Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В.

Синтез эпоксиарилоксициклофосфазенов пониженной функциональности

Пашева Елизавета Юрьевна – магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, pashevaliza@gmail.com;

Ключенко Мария Александровна – студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Анафина Назира Маратовна – студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Тихонов Дмитрий Андреевич – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Фам Ван Тхуан – аспирант 4 года кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрен синтез эпоксиарилоксициклофосфазенов пониженной функциональности, подразумевающий взаимодействие смешанных гидроксарилоксициклофосфазенов с эпихлоргидрином. Промежуточные функциональные арилоксициклофосфазены с гидроксигруппами были получены последовательным замещением атомов хлора в гексахлорциклофосфазене на метил-4-гидроксibenzoат и дифенилпропан. В результате получена смесь ди-, три-, тетра- и пентафункциональных эпоксиарилоксициклофосфазенов и органических эпоксидов.

Ключевые слова: метилпарабен, дифенилпропан, гидроксарилоксициклофосфазены, эпоксиарилоксициклофосфазены.

Synthesis of epoxyaryloxyphosphazenes with reduced functionality

Pasheva E.Yu., Klyuenko M.A., Anafina N.M., Tikhonov D.A., Pham Van Thuan, Belichenko Yu.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article discusses the synthesis of epoxyaryloxyphosphazenes with reduced functionality, implying the interaction of mixed hydroxyaryloxyphosphazenes with epichlorohydrin. Intermediate functional aryloxyphosphazene compounds with hydroxy groups were obtained by sequential substitution of chlorine atoms in hexachlorocyclophosphazene with methyl-4-hydroxybenzoate and diphenylolpropane. As a result, a mixture of di-, tri-, tetra- and pentafunctional epoxyaryloxyphosphazenes and organic epoxides was obtained.

Keywords: methylparaben, diphenylolpropane, hydroxyaryloxyphosphazenes, epoxyaryloxyphosphazenes.

Введение

Эпоксидные смолы – одни из широко применяемых термореактивных полимеров. Благодаря трехмерной молекулярной структуре в сшитом виде, они обладают хорошими механическими свойствами, малой усадкой при отверждении, высокой адгезией ко многим подложкам, хорошими электрическими свойствами [1]. Все эти свойства эпоксидных смол обуславливают их широкое применение во многих областях промышленности и жизнедеятельности человека. Наиболее известно их использование в качестве матриц для композиционных материалов, клеев, высокопроизводительных покрытий и инкапсулирующих материалов. Однако данные соединения не лишены недостатков: олигомеры сетчатой структуры имеют невысокую устойчивость к удару, низкое сопротивление к зарождению трещин, а также относятся к веществам с высокой пожароопасностью [1-3].

Поэтому в настоящее время поиск модификаторов для эпоксидных смол и композиций на их основе является одним из ведущих направлений в исследованиях полимерной химии. Хорошими модификаторами показали себя

эпоксиарилоксициклофосфазены (ЭАФ) – их добавление в эпоксидную матрицу может способствовать улучшению таких ее физико-механических свойств, как термо- и огнестойкости, устойчивости к УФ-излучению и агрессивным средам, а также увеличению скорости отверждения [4-6].

Однако возникают некоторые трудности, связанные с получением данных фосфазеновых модификаторов, ввиду отсутствия единой эффективной методики их синтеза. Это связано в первую очередь с тем, что эпоксиарилоксициклофосфазены нельзя получить прямым взаимодействием хлорциклофосфазенов с эпоксидсодержащими реагентами, так как помимо замещения возможно протекание нежелательных побочных реакций. Поэтому для получения данных соединений прибегают к методикам, подразумевающим под собой получение промежуточных

гидроксарилоксициклофосфазенов (ГАрФ), синтез которых затруднен в связи с использованием большого избытка бифункционального нуклеофила.

В рамках данной работы были подобраны оптимальные условия синтеза низкофункциональных

эпоксиарилоксициклотрифосфазенов. Понижение функциональности целевых ЭАФ происходит за счет предварительного частичного замещения галогенциклотрифосфазена химически инертным нуклеофилом, что уменьшает использованное для синтеза ГАрФ количество дифенола.

Экспериментальная часть

В настоящей работе был осуществлен синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров (ФЭО), включающий в себя промежуточные стадии синтеза метилпарабеновых производных фосфазена (МПФ) на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и метил-4-гидроксibenзоата (метилпарабена) и смешанных гидроксиарилоксициклотрифосфазенов (ГАрФ) на основе МПФ и дифенилолпропана (ДФП).

Исходным фосфазеном для проведения синтеза был выбран ГХФ, так как он содержится в смеси хлорфосфазенов, может быть получен и очищен в лабораторных условиях [7]. Метилпарабен, обладающий стабильностью и консервирующей способностью, ДФП, который является ключевым компонентом при синтезе эпоксидсодержащих соединений, были выбраны в качестве заместителей исходного фосфазена. Эпихлоргидрин (ЭХГ), содержащий эпоксидную группу, участвует в реакции образования целевого эпоксиарилоксициклотрифосфазена.

Фенолятный метод синтеза МПФ. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) ГХФ, 8,25 г (0,0474 моль) метилпарабена натрия, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакцию вели в течение 2 часов при 56 °С. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы, выход ~ 90 %.

Акцепторный метод синтеза МПФ. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, загружали 5,0 г (0,0144 моль) ГХФ, 6,57 г (0,0431 моль) парабена, 5,96 г (0,0431 моль) карбоната калия и 100 мл ацетона. Реакцию вели в течение 2 часов при 56 °С. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы, выход ~ 80 %.

Синтез ГАрФ. МПФ в количестве 1,4 г и растворяли в 100 мл ацетонитрила, добавляли 2,18 г (0,0095 моль) ДФП и 1,9 г (0,0233 моль) прокаленного K_2CO_3 . Реакцию вели при 82 °С в течение 8 часов. Охлажденную смесь отфильтровывали от солей и отгоняли ацетонитрил при пониженном давлении, остаток очищали трехкратным переосаждением из спиртового раствора в подкисленную воду и высушивали в вакууме до постоянной массы. Выход составил ~ 65 %.

Синтез ФЭО. В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитным перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 1,6 г полученного ГАрФ и 100 мл эпихлоргидрина. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до температуры в 50-55 °С и выдерживали при данной температуре в течение 30 минут. Затем загружали 3,5 г КОН в виде пластинок и вели реакцию при 60 °С в течение 3 часов. По окончании реакции полученный раствор отфильтровывали от соли, а затем отгоняли непрореагировавший эпихлоргидрин под вакуумом. Полученную смесь эпоксидных олигомеров растворяли в хлористом метиле и многократно промывали водой, после чего сушили от воды при помощи сульфата магния и отфильтровывали от солей. Фильтрат отгоняли от остатков хлористого метилена и окончательно высушивали олигомеры в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход составил ~ 60 %.

Спектры ЯМР ^{31}P и ЯМР 1H записывали на приборе «Bruker AM-360» на частотах 146 и 360 МГц соответственно. Масс-спектрометрический анализ MALDI-TOF осуществляли на приборе «Bruker Auto Flex II».

Обсуждение результатов

Ранее при получении фосфазенсодержащих диановых эпоксидов в качестве химически инертного нуклеофила, понижающего функциональность ФЭО, использовали 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол) [8-10]. В рамках данной работы для частичного замещения гексахлорциклотрифосфазена был использован метилпарабен. Его применение как нуклеофила существенно снижает длительность и трудоемкость процесса замещения ГХФ и дальнейшего выделения и очистки продуктов по сравнению с ранее используемым эвгенолом. Также стоит отметить, что использование эвгенола в качестве заместителя исходного ГХФ предусматривает дополнительную стадию с металлическим натрием, что ограничивает использование данной методики синтеза в более крупных масштабах.

Проведен синтез МПФ двумя способами: фенолятным и акцепторным. Первый метод подразумевает под собой использование фенолятной формы парабена в качестве заместителя, второй – самого фенола и акцептора выделяющегося хлороводорода. Взаимодействие в обоих случаях проводят в среде ацетона, так как подобное замещение в других растворителях проходит неполностью. Причиной этому, скорее всего, служит высокая полярность, а также более высокое значение диэлектрической проницаемости ацетона.

ЯМР ^{31}P -спектры обоих МПФ являются идентичными и имеют одинаковый набор гомологов (рис. 1). Негеминальному три-замещенному производному соответствуют сигналы: синглетные сигналы цис-изомера ($\delta_P = 18$ м.д.) и транс-изомера ($\delta_P = 17-19$ м.д.), а также незначительные сигналы гем-три- ($\delta_P = 26-27$; $17-18$; $2-4$ м.д.), ди- ($\delta_P = 24-26$; $15-16$

м.д.), тетра-производного циклотрифосфазена ($\delta_P = 19-21$; 3-5 м.д.).

Однако, для дальнейшего синтеза ГАрФ в рамках данной работы был выбран именно фенолятный метод получения МПФ, поскольку выход целевого продукта в этом случае больше. Также следует отметить, что при акцепторном методе в результате реакции замещения образуется большее количество солей, что в дальнейшем затрудняет стадию очистки продукта. При использовании в качестве акцептора выделяющегося HCl карбоната калия увеличивается вероятность протекания гидролиза во время реакции, что является несомненным минусом.

Условия синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров представлены на схеме 1. Данная методика предполагает поэтапный синтез эпоксиарилоксициклотрифосфазенов с выделением промежуточных (4-метилкарбоксифеноксид)хлорциклофосфазенов и гидроксиарилоксициклотрифосфазенов с их последующим эпоксидированием.

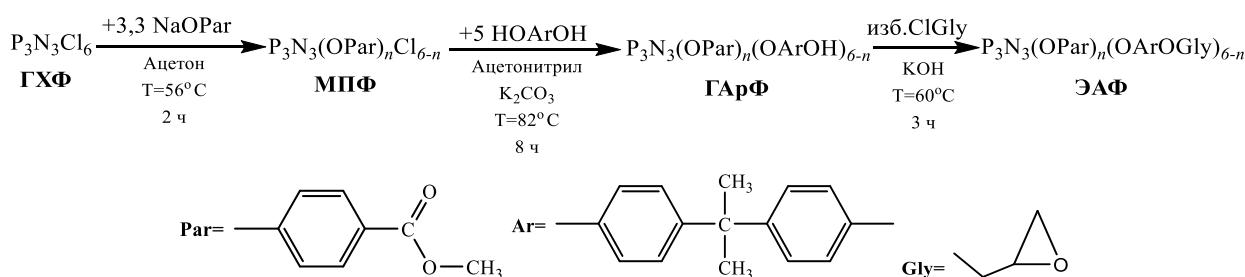


Схема 1. Условия синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

Синтезированный фенолятным методом МПФ использовали для получения гидроксиарилоксициклотрифосфазена, строение которого подтверждает его ЯМР ^{31}P -спектр (рис. 2). На ^{31}P ЯМР-спектре ГАрФ синглетный сигнал при $\delta_P = 11,6$ м.д. свидетельствует о полноте замещения и о сохранении во всех осуществленных превращениях трифосфазеновых циклов.

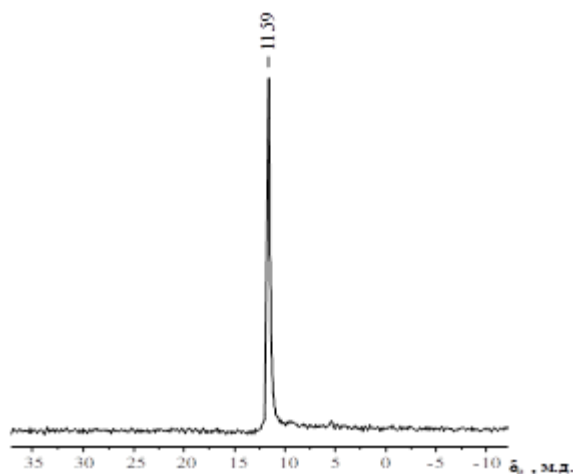


Рис. 2. ЯМР ^{31}P -спектр гидроксиарилоксициклотрифосфазена

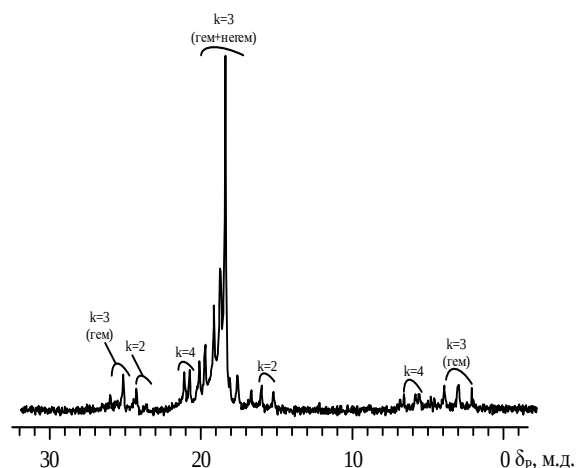


Рис. 1. ЯМР ^{31}P -спектр метилпарабенowego производного фосфазена

Синтезированные смешанные гидроксиарилоксициклотрифосфазены были подвергнуты эпоксидированию ЭХГ.

На ЯМР ^{31}P -спектре конечного эпоксидного продукта присутствует синглет при $\delta_P = 11,2$ м.д., свидетельствующий о сохранении целостности фосфазенового цикла. На ЯМР ^1H -спектре (рис. 3) фосфазенсодержащей эпоксидной смолы, присутствуют характерные синглеты протонов $-\text{CH}_3$ группы парабенowego фрагмента ($\delta_H = 3,9$ м.д.) и $-\text{CH}_3$ групп дианового фрагмента ($\delta_H = 1,6$ м.д.). Область спектра 6,7-7,9 м.д. отвечает сигналам протонов ароматических колец. Сигнал при $\delta_H = 4,0$ м.д. соответствует протонам метиленовой группы, а область $\delta_H = 2,7 - 3,7$ м.д. – протонам эпоксидной группы. На спектре присутствует сигнал ОН-группы в области 1,3 м.д. и побочной CH_2 - группы (к) в области 3,7 м.д., что говорит о раскрытии оксиранового цикла. Наличие данных побочных продуктов подтверждает и MALDI-TOF масс-спектрометрия.

В реакцию эпоксидирования вступают также и остатки избытка ДФП. Результатом взаимодействия дифенилолпропана с эпихлоргидрином будет образование диглицидиловых эфиров ДФП и других низкомолекулярных эпоксидных олигомеров. Таким образом, в конечной смеси содержится не только смесь олигомерных ЭАФ, но и некоторое количество

низкомолекулярных эпоксидных олигомеров. Образование последних имеет свои преимущества: их наличие снижает вязкость конечного продукта, что значительно облегчает дальнейшую переработку, а также эти низкомолекулярные эпоксиды способны к сшиванию с ЭАФ.

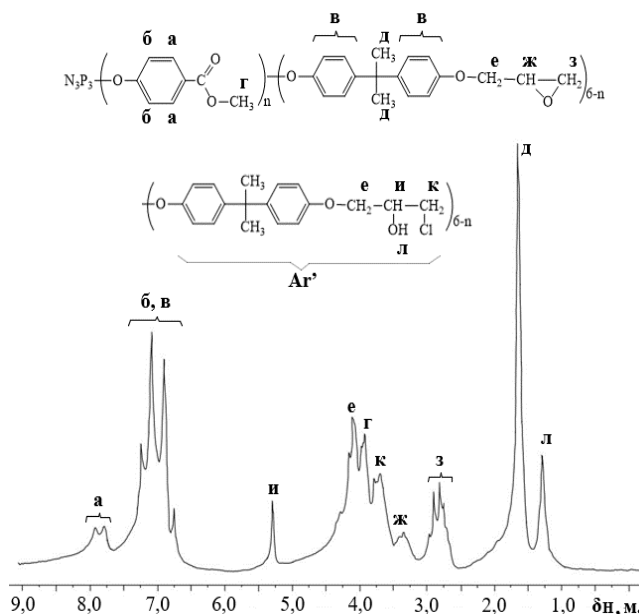


Рис. 3. ЯМР ^1H -спектр эпоксиарилоксициклотрифосфазенов

Более полную информацию о составе и строении фосфазеновых фракций ФЭО дают MALDI-TOF масс-спектр (рис. 4).

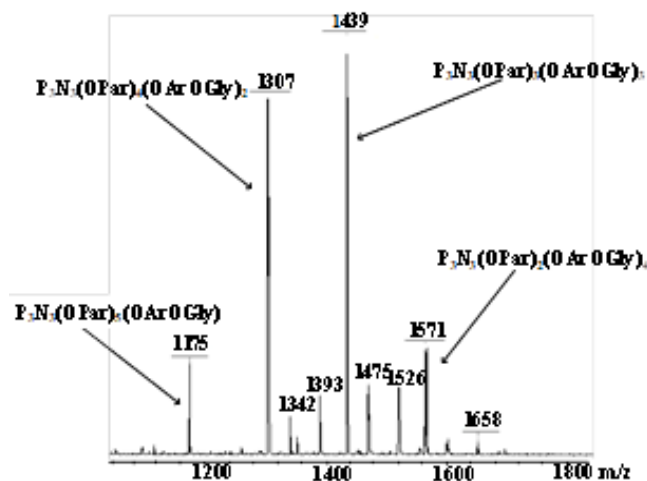


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр ФЭО

Смесь эпоксифосфазенов, получаемых на основе МПФ, состоит из четырех гомологов общей формулой $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_n(\text{OArOGly})_{6-n}$ с $n=5$ (4% масс.), $n=4$ (35% масс.), $n=3$ (49% масс.) и $n=2$ (12% масс.), в отличие от смеси эпоксиарилоксициклотрифосфазенов $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEug})_n(\text{OArOGly})_{6-n}$, получаемых на основе эвгенольных производных фосфазенов и состоящей из трех компонентов с $n=5$ (3% масс.), $n=3$ (28% масс.) и $n=4$ (69% масс.) (табл. 1) [8].

При этом общее эпоксидное число парабенowych эпоксидов равно 7,8%, что выше, чем у эвгенольных ФЭО (6,84%).

Таблица 1. Основные соединения, содержащиеся в фосфазеновой фракции эпоксидных олигомеров

Формула соединения	Расчетная мол. масса	m/z	Содержание в фосфазеновой фракции соединений, масс. % *	Эпоксидное число*
ФЭО, содержащие парабенowe группы				
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_5(\text{OArOGly})$	1173	1175	4	0,15
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_4(\text{OArOGly})_2$ $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_4(\text{OArOGly})(\text{OAr}')$ и ионизированные формы	1305 1342 —	1307 1342 1393	34	2,18
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_3(\text{OArOGly})_3$ $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_3(\text{OArOGly})_2(\text{OAr}')$ и ионизированные формы	1437 1474 —	1439 1475 1526	49	4,11
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_2(\text{OArOGly})_4$ $\text{P}_3\text{N}_3(\text{OPar})_2(\text{OArOGly})_3(\text{OAr}')$ и ионизированные формы	1569 1606 —	1571 1606 1658	13	1,36
ФЭО, содержащие эвгенольные группы [8]				
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEug})_5(\text{OArOGly})$	1234	1233	4	0,14
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEug})_4(\text{OArOGly})_2$	1354	1353	70	4,41
$\text{P}_3\text{N}_3(\text{OEug})_3(\text{OArOGly})_3$	1475	1473	26	2,29

* По данным MALDI-TOF масс-спектрометрии.

Заключение

В данной работе эпоксидированием смешанных гидроксиарилоксифосфазенов на основе метилпарабена и дифенилолпропана избытком эпихлоргидрина получены фосфазенсодержащие олигоэпоксиды с эпоксидным числом, равным 7,8 %. Получаемые фосфазенсодержащие эпоксиды могут быть использованы в качестве связующих для полимерных композиционных материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания, проект № FSSM-2024-0009.

Список литературы

1. Mohan P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins // Polym.-Plast. Technol. Eng. Taylor & Francis, 2013. Vol. 52. № 2. P. 107–125.
2. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций / Ширшова Е.С., Татаринцева Е.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. // Пластические массы. 2006. № 12. С. 34–36.
3. Структура и свойства эпоксидных термореактопластов / Плакунова Е.В., Татаринцева Е.А., Мостовой А.С., Панова Л.Г. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 57–62.
4. Synthesis and Lubrication Characteristics of Aryloxycyclophosphazenes Substituted With Imidazolium / Jinlong Li [et al.] // Journal of Tribology. 2009. Vol. 131. № 3.
5. Çoşut B., Yeşilot S. Synthesis, thermal and photophysical properties of naphthoxycyclotriphosphazene-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes // Polyhedron. 2012. Vol. 35. № 1. P. 101–107.
6. Synthesis of Resorcinol-Based Phosphazene-Containing Epoxy Oligomers / Sarychev I.A. [et al.] // Polymers. 2019. Vol. 11. № 4. P. 614.
7. Коленченко А.А., Биличенко Ю.В., Рыбян А.А. Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии различных катализаторов // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 7. С. 99–101.
8. Новые эпоксиарилоксициклотрифосфазены пониженной функциональности / Ю.В. Биличенко [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2023. Т. 65. № 6.
9. Коленченко А.А., Жбанов А.А., Биличенко Ю.В. Исследование катализа реакции синтеза хлорциклофосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 6. С. 75–77.
10. Синтез олигомерных эпоксиарилоксициклофосфазенов / Фам Ван Тхуан, Губанов Д.Н., Биличенко Ю.В., Киреев В.В. // II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров». Тезисы докладов – Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2022. С. 30.

УДК 678.745.32-136.22-134-622

Плешкевич Д.В., Пальникова В.А., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С.

Влияние малых добавок диглицидилового эфира диэтиленгликоля на свойства акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера

Плешкевич Дмитрий Владиславович – магистрант 2 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза, pleshkevich.2015@mail.ru;

Пальникова Виктория Андреевна – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Коробко Елена Александровна – к.т.н., доцент кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Алексеев Александр Алексеевич – к.х.н., с.н.с., доцент, заведующий кафедрой технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Тульская область, г. Новомосковск, 301655, ул. Дружбы, дом 8.

Осипчик Владимир Семёнович – д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Установлен характер формирования свойств акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера при введении в его состав до 2 % масс. диглицидилового эфира диэтиленгликоля: снижение показателя текучести расплава, ударной вязкости по Изоду с надрезом, удлинения при разрыве и теплостойкости, прочностные показатели при растяжении стабильны. Высказано предположение о протекании процесса сшивки макромолекул сополимера с участием гидроксильных и эпоксигрупп исходных компонентов.

Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирольный сополимер, диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, модификация.

Effect of small additions of diethylene glycol diglycidyl ether on the properties of acrylonitrile butadiene styrene plastic

Pleshkevich D.V.¹, Palnikova V.A.¹, Korobko E.A.¹, Alekseev A.A.¹, Osipchik V.S.²

¹Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russian Federation

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The nature of the formation of the properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer with the introduction of up to 2% of diethylene glycol diglycidyl ether into its composition has been established: a decrease in the melt flow index, notched Izod impact strength and elongation at break and heat resistance, tensile strength indicators and are stable. An assumption has been made about the crosslinking process of the copolymer macromolecules with the participation of hydroxyl and epoxy groups of the original components.

Key words: acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, diethylene glycol diglycidyl ether, modification.

Введение

В России акрилонитрилбутадиенстирольные сополимеры (АБС) и пластики на их основе производят два предприятия: АО «Пластик», г. Узловая и ПАО «СИБУР-Холдинг» (ПАО «Нижнекамскнефтехим») [1, 2].

Структура АБС гетерогенная: в матрице сополимера стирола с акрилонитрилом (САН) распределены частицы полибутадиенового каучука с наружными привитыми макромолекулярными цепями САН, обеспечивающие возникновение крейзов и полос сдвига при ударных нагрузках и таким образом нивелирующие негативное воздействие последних [3]. Уникальная морфологическая структура АБС-пластиков обеспечила им широкое применение во всех сферах деятельности человека. Так, например, основными отраслями-потребителями данного сополимера являются автомобильная, пищевая, промышленности,

приборостроение, производство товаров народного потребления (детские игрушки, канцелярия и др.).

Ассортимент отечественных АБС-пластиков относительно широкий. Так, на сегодня в ассортименте АО «Пластик» 15 марок АБС-пластиков: 12 литевых, 3 экструзионные и 3 марки для модификации жесткого поливинилхлорида [1]. Однако, в производстве любого полимера образуются отходы. Образуются они и при переработке экструзионных материалов, характеризующихся достаточно низкой текучестью. Последующая переработка этим же методом затруднительна, а для литья под давлением, особенно относительно крупногабаритных изделий, наблюдается высокая вязкость расплава. Возникающие трудности успешно решаются с помощью внешних и внутренних смазок [4]. В этой связи особый интерес представляет диглицидиловый эфир диэтиленгликоля – полярное соединение с низкой вязкостью и, вероятно,

способного аккумулировать в себе типичные механизмы действия добавок данного типа.

В литературе описано применение эпоксидных продуктов для модификации АБС-пластиков для

повышения ударной вязкости вторичного АБС, однако до сих пор не описано их использование с целью регулирования текучести (табл. 1).

Таблица 1. Влияние реакционной модификации вторичного АБС на его свойства [5]

Материал	Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	Предел текучести при растяжении (50 мм/мин)
АБС первичный	11,6	38,7
R-АБС (АБС вторичный)	2,1	20,0
R-АБС + 0,3 % Joncryl-4370S	4,4	19,5
R-АБС + 0,5 % Joncryl-4370S	5,0	24,2
R-АБС + 0,7 % Joncryl-4370S	6,3	34,7
R-АБС + 0,9 % Joncryl-4370S	5,0	43,7

В частности, показана возможность использования сополимера стирола, метилметакрилата и глицидилового эфира метакриловой кислоты. Структура полученного продукта коммерческого наименования Joncryl-4370S, представлена на рисунке 1 [5].

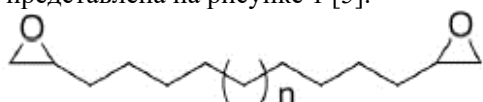


Рис. 1. Условная формула продукта Joncryl-4370S

Продукт Joncryl-4370S выпускается компанией Minjun Biotech Co. Ltd (Гуанчжоу, Китай) и, судя по всему, является аналогом продуктов Joncryl-4385 и Joncryl-4368 от компании BASF (Florham Park, NJ, USA) [6].

Принцип «работы» модификатора авторы видят в «удлинении» осколков макромолекул сополимера с одновременным их разветвлением по реакции взаимодействия карбоксильных групп вторичного АБС и эпоксидных групп тройного сополимера [5]. Схема протекания реакции представлена на рисунке 2.

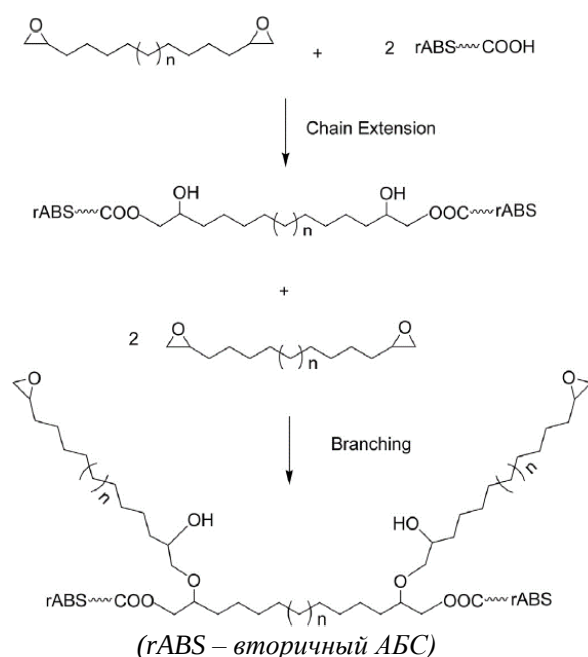


Рис. 2. Схема удлинения и ветвления деструктивных макромолекул АБС

Реакционную модификацию вторичного АБС продуктом Joncryl-4370S проводили в каналах двухшнекового экструдера SHJ-36 с вакуумной системой дегазации при температурах по зонам 190–210 °С.

Схемы реакций формирования концевых карбоксильных групп в структуре вторичного АБС авторы не выявили, но отмечают, что появление в его ИК спектре полосы поглощения при 1730 см⁻¹ свидетельствует об их наличии. Однако, апеллировать к этой полосе при интерпретации спектра очень затруднительно из-за возможного наложения валентных колебаний карбонильной группы в алифатических (1740–1720 см⁻¹) и ароматических альдегидах (1715–1695 см⁻¹), алифатических кетонов (1725–1700 см⁻¹) и ароматических кетонах (1700–1680 см⁻¹). В этих же областях регистрируются валентные колебания карбонила в алифатических (1725–1700 см⁻¹) и ароматических кислотах (1700–1680 см⁻¹) [7, 8].

При обсуждении механизма термоокислительной деструкции АБС авторы [5] не представляют коротковолновые области спектров первичного и вторичного АБС, в которой можно было бы зафиксировать валентные колебания гидроксильных групп [9, 10].

Не отрицая возможности формирования в структуре вторичных АБС карбоксильных групп, особенно в их полибутадиеновой фракции [11, 12], мы, тем не менее, не видим веских аргументов в пользу их наличия в объекте исследования [5].

О протекании реакции авторы [5] судят по уменьшению интенсивности поглощения полосы при 1730 см⁻¹ и появлению новой полосы при 1772 см⁻¹. Скорее всего, их предположения ошибочны, т.к. в реакции (рис. 2) карбонильные группы не расходуются. Появление же полосы поглощения при 1772 см⁻¹ может быть обусловлено простым введением в состав вторичного АБС продукта Joncryl-4370S, содержащего сложноэфирную группировку. Кроме того, важно принимать во внимание возможность протекания реакций сшивания в процессе «ветвления» деструктивных макромолекул АБС.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились смеси порошкообразного АБС-сополимера (АБС) одной из партий АО «Пластик» и диглицидилового эфира диэтиленгликоля (ДЭГ-1). Содержание эпоксидного компонента составляло 0,5, 1 и 2 % масс. сверх 100 % АБС, смесового термостабилизатора – 3 % / 100 % АБС.

Использовали АБС, содержащий 8 % частиц (флеек) с размером более 2 до 5 мм, и мелкодисперсную фазу относительно узкого распределения частиц по размерам. Данные о гранулометрическом составе были получены с помощью универсального лазерного гранулометра Wintrac 3000.

Материалы для исследований готовили следующим образом. ДЭГ-1 растворяли в изопропиловом спирте и получаемыми растворами пропитывали порошкообразный АБС. Далее композиции сушили в термошкафу при температуре 80 °С до постоянной массы, гранулировали и перерабатывали литьем под давлением.

Грануляцию материалов осуществляли стренговым методом на двухшнековой экструзионной линии (экструдер SHJ-20, 1 зона атмосферной дегазации) при частоте вращения шнеков 350 об/мин и температурах по его зонам 160–175–190–200–210–210 °С (головка).

Переработку гранулированных материалов осуществляли на термопластавтомате (ТПА) марки SSF-520. За один впрыск формовали стандартный брусок (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017). Технологические параметры процесса: температура по зонам пластикатора ТПА

180–195–210–220 °С, давление литья – 98 МПа, время впрыска – 1,5 с, давление подпитки формы расплавом после впрыска 95 МПа, время подпитки 5 с, время цикла литья 50 с.

Показатель текучести расплава (прибор XRL-400, 230 °С, 10 мин, 98 Н), ударную вязкость по Изоду с надрезом (надрез тип А, копёр маятниковый РКМ-К-5,5), предел текучести при растяжении, прочность при разрыве, относительные удлинения при пределе текучести и разрыве (универсальная испытательная машина РКМ 5.1, 20 мм/мин) определяли по ТУ 2214-019-00203521-96 на АБС-пластики. Литьевую усадку фиксировали по соотношениям длин формирующих полостей и получаемых брусков и лопаток.

ИК-спектры первичного АБС одной партии записаны на Фурье-спектрофотометре ФСМ-1201 после различных условий сушки: в течение 1 часа сначала в обычном шкафу с периодической вентиляцией при 100 °С и далее в вакууме (0,2 бар) при 80 °С (АБС-1); аналогично АБС-1, но в течение 12 ч при 100 °С. АБС не содержал стабилизаторы.

Результаты и их обсуждение

Физико-механические свойства полученных модифицированных АБС-пластиков представлены в таблице 2. Введение ДЭГ-1 в состав АБС не привело к ожидаемому повышению его текучести. Более того, явно прослеживается тенденция к его снижению. В присутствии 2 % ДЭГ почти вдвое снижается ударная вязкость и относительное удлинение при разрыве, заметно и снижение теплостойкости (на 7 °С). При этом наблюдались стабильные значения предела текучести при растяжении и прочности при разрыве.

Таблица 2. Физико-механические свойства АБС-пластика с добавками ДЭГ-1

Показатель	Содержание ДЭГ-1, %/100 массовых частей АБС			
	0	0,5	1,0	2,0
Показатель текучести расплава, г/10мин.	16,0	18,0	15,2	12,6
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, кДж/м ²	18,4	17,3	17,1	10,8
Предел текучести при растяжении, МПа	40,2	43,8	40,8	41,9
Удлинение при пределе текучести, %	4	4	4	4
Прочность при разрыве, МПа	28,6	31,5	32,4	28,5
Удлинение при разрыве, %	18	10	9	10
Усадка по бруску, %	0,24	0,15	0,07	0,08
Усадка по лопатке, %	0,46	0,46	0,46	0,50

Снижение текучести можно объяснить протеканием различных процессов, в том числе сшивки макромолекул АБС, на что указывают значения ударной вязкости и удлинения при разрыве.

С целью выявления возможных реакционноспособных центров в структуре АБС были рассмотрены их ИК-спектры (рис. 4).

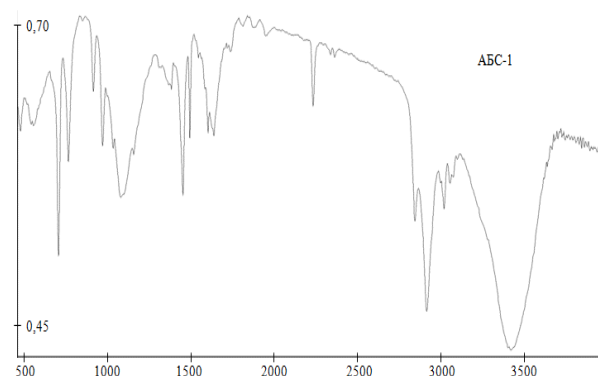


Рис. 4. ИК- спектр АБС-1

Приняв за внутренний стандарт полосу поглощения при 2237 см^{-1} , обусловленную валентными колебаниями CN-группы, было рассчитано изменение интенсивностей полос поглощения при 967 и 911 см^{-1} , характерных для группировок 1,4-бутадиена и 1,2-бутадиена. Эти группы ответственны за первичное развитие деструктивных процессов АБС [9, 10]. При этом полосы валентных колебаний OH-групп (3430 см^{-1}), являются одним из следствий протекания процессов деструкции данных сополимеров и свидетельствуют о наличии воды в различных продуктах [13]. Установлено, что интенсивность колебаний 1,4-бутадиена и 1,2-бутадиена уменьшилась соответственно на 26,5 и 11,1 %, а гидроксильных групп – на 15,5 %. Полученные результаты свидетельствуют о протекании деструктивных процессов в нестабилизированных АБС уже при 100°C и о наличии в них свободной воды.

В спектре АБС-2, в сравнении со спектром АБС-1, обнаружено исчезновение слабой полосы поглощения деформационных колебаний CH_3 -группы при 1384 см^{-1} (рис. 5), что, возможно, связано с частичным или полным улетучиванием остатков третичного додецилмеркаптана, который обычно применяется в процессе синтеза сополимеров в качестве регулятора роста их молекулярной массы [14].

Все полосы поглощения, обычно используемые при идентификации карбоксильных групп [7, 8], возможно присутствующие в ИК-спектрах АБС-1 и АБС-2, перекрываются колебаниями других групп. При этом фиксируется появление в спектре АБС-2 малой полосы при 1306 см^{-1} (валентные колебания C–O в карбоксильной группе), однако она также может перекрываться сигналами гидроксильных групп спиртов.

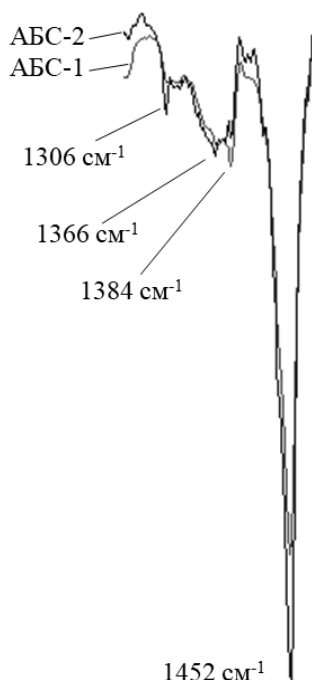


Рис. 5. ИК- спектры поглощения АБС-1 и АБС-2 в области $1250\text{--}1480\text{ см}^{-1}$

С учётом результатов анализа ИК-спектров АБС-1 и АБС-2, возможной причиной падения ударной вязкости АБС при введении в его состав ДЭГ-1 может явиться прививка последнего к полибутадиеновой фракции с поверхностными гидроксильными группами. Схема процесса описывается реакцией, представленной на рисунке 6.

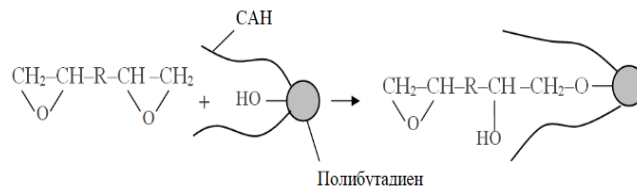


Рис.6. Схема взаимодействия ДЭГ-1 с полибутадиеновой фракцией САН

Инициатором реакции привитой эмульсионной сополимеризации стирола и акрилонитрила на полибутадиеновый каучук является персульфат калия. Вероятно, данный инициатор или продукт его гидролиза остатками воды в процессе переработки способствует формированию концевых гидроксильных групп. Взаимодействие ДЭГ-1 с указанными концевыми группами может приводить к увеличению молекулярной массы САН. Схема описанного процесса приведена на рисунке 7.

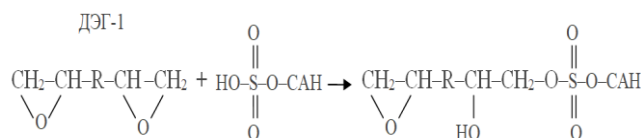


Рис.7. Схема взаимодействия ДЭГ-1 с гидроксильными концевыми группами в составе САН

Указанные процессы в полной мере объясняют наблюдаемые в процессе переработки изменения свойств конечного сополимера.

Заключение

С целью сохранения литьевых свойств и способности АБС-пластиков к проявлению вынужденных деформаций введение в их состав диглицидилового эфира диэтиленгликоля в количестве до 2 % масс. нецелесообразно, но может оказаться полезным при их переработке методом экструзии в изделия неответственного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», проект № FSSM-2024-0005.

Список литературы

1. АБС-пластик [Электронный ресурс] // АО «Пластика»: сайт. URL: <https://oaoplastic.ru/products/abs-plastics> (дата обращения 14.05.2024).

2. АБС-пластик [Электронный ресурс] // ПАО «СИБУР»: сайт. URL: <https://catalog.sibur.ru/groups/abs/> (дата обращения 14.05.2024).

3. Кулезнёв В.Н. Смеси и сплавы полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.

4. Технология полимерных материалов / А.Ф. Николаев [и др.]; под ред. В.К. Крыжановского. СПб.: Профессия, 2008. 544 с.

5. Recycling of acrylonitrile–butadiene–styrene (ABS) copolymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE), through using an epoxy-based chain extender / Wang J. [et al.] / Polymer degradation and stability. 2015. V. 112. P. 167-174.

6. Maintaining structural stability of poly (lactic acid): effects of multifunctional epoxy based reactive oligomers / Rathi S. R. [et al.] / Polymers. 2014. V. 6. №. 4. P. 1232-1250.

7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит., 1963. 590 с.

8. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ имени М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.

9. Кириллова Э.И., Фраткина Г.П. Изучение термоокислительной деструкции АБС-пластиков //Высокомолекул. соед. 1973. Т. 15. № 10. С. 768-771.

10. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов. Л.: Химия, 1988. 240 с.

11. Улитин И.В. Плёнкообразующие композиции на основе полифункциональных кислородсодержащих олигомеров. Автореф. канд. дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Казань: КГТУ, 2003. 18 с.

12. Получение низкомолекулярных функционализированных полимеров термоокислительной деструкцией стереорегулярного полибутадиена / Т. Н. Шехавцова [и др.] / Конденсированные системы и межфазные границы. 2016. Т. 18. № 3. С. 414-421.

13. Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и её спектральные характеристики // Ползуновский вестник. 2008. № 3. С. 305-309.

14. Егорова Е.Н., Коптенармусов В.Б. Основы технологии полистирольных пластиков. СПб.: Химиздат, 2005. 272с.

УДК 678.686.046

Полунин С.В., Власов В.С., Атамас К.А., Константинова Д.А., Коршунова П.А.

Влияние пропиленкарбоната на прочность эпоксидного полимера

Полунин Степан Владимирович – к.х.н., ассистент кафедры технологии переработки пластмасс, mcnion@gmail.com;

Власов Валерий Сергеевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Атамас Кирилл Андреевич – студент магистратуры 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Константинова Дарья Александровна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Коршунова Полина Александровна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе показано влияние пропиленкарбоната на физико-механические свойства эпоксидного полимера. При использовании пропиленкарбоната в количестве 20 массовых частей на 100 массовых частей эпоксидного олигомера, значение прочности при изгибе составило 118 МПа, а прочности при растяжении – 48 МПа. Показано, что увеличение времени отверждения эпоксидных связующих приводит к снижению прочности при изгибе в 3 раза.

Ключевые слова: прочность при изгибе, эпоксидная смола, пропиленкарбонат, ангидридный отвердитель.

Influence of propylene carbonate on the strength of epoxy polymer

Polunin S.V., Vlasov V.S., Atamas K.A., Konstantinova D.A., Korshunova P.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of propylene carbonate on the physical and mechanical properties of epoxy polymer was shown in this paper. When using propylene carbonate in an amount of 20 parts by weight per 100 parts by weight of epoxy oligomer, the flexural strength value was 118 MPa and the tensile strength was 48 MPa. It has been shown that increasing the curing time of epoxy binders leads to a decrease in flexural strength in three times.

Keywords: flexural strength, epoxy resin, propylene carbonate, anhydride hardener.

Введение

Эпоксидные смолы широко используются в качестве связующего в композиционных материалах благодаря их доступности, дешевизне, низкой усадке при отверждении, высокой прочности. Такое связующее обладает рядом достоинств [1].

Жидкие смолы и их отвердители образуют низковязкие, легко поддающиеся переработке (или модифицированию) системы. Эпоксидные смолы характеризуются низкой усадкой, высокой прочностью, высокими диэлектрическими показателями, легкостью отверждения, а также высокой адгезионной способностью за счет наличия полярных гидроксильных групп.

Однако, для некоторых технологических процессов эпоксидные связующие могут оказаться слишком вязкими, так как их обычно в высокой степени наполняют кварцевым песком (например, производство трансформаторов) [2]. Чтобы избежать этого, используют активные и неактивные разбавители, которые в свою очередь снижают вязкость системы [3].

Активные разбавители представляют собой глицидиловые эфиры алифатических спиртов или алкилфенолов. Они участвуют в процессе формирования полимерной сетки, поэтому их введение в состав эпоксидной композиции понижает вязкость, повышает эластичность и снижает теплостойкость. Основными областями применения

активных разбавителей является производство лакокрасочных покрытий, полимерных композиционных материалов (ПКМ) и герметиков [4].

Для создания высоконаполненных систем с хорошим смачиванием и систем с минимальным значением вязкости в качестве разбавителя рекомендуется использовать Лапроксиды (201, 301). При отверждении активные Лапроксиды (603, 702, 703) образуют линейные цепи. Их введение в эпоксидный олигомер способствует увеличению ударопрочности полимера, ударная вязкость возрастает почти в 2 раза, а пределы прочности при сжатии и растяжении увеличиваются до 50% [5].

Лапроксиды марок АФ и БФ подходят для создания систем с повышенной химической стойкостью и механической прочностью. Введение в эпоксидную смолу таких глицидиловых эфиров как Лапроксиды (БД, НЕО и ТМП) повышает предел прочности эпоксидного полимера при сжатии [6].

В научной публикации [6] подробно описано влияние разбавителя на упруго-прочностные характеристики полимера. В качестве связующего используется эпоксидная смола ЭД-20, в качестве активного разбавителя Этал-1, а также добавляется отвердитель Этал-45М. Анализ кривых деформирования эпоксидных композитов при растяжении показал, что введение активного разбавителя приводит к снижению упруго-прочностных характеристик полимера. Средние

значения относительного удлинения исследуемых составов при максимальной нагрузке варьируются незначительно (от 7,4 до 9,2%), в то время как величина относительного удлинения при разрыве при 50%-ном содержании активного разбавителя повышается почти в 2 раза. В другой статье [7] рассмотрено влияние активного разбавителя ДЭГ-1 на механические свойства композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20. Установлено, что при содержании ДЭГ-1 в диапазоне от 0 до 30%, наблюдается повышение ударной вязкости на 71%.

В данном исследовании в качестве разбавителя использовали пропиленкарбонат (ПК), так как в литературе недостаточно данных о его влиянии на свойства эпоксидного полимера (рис.1). Пропиленкарбонат – это прозрачный разбавитель со слабым запахом, не содержащий летучих органических соединений, низко-токсичный, для которого характерно низкое давление насыщенных паров. ПК используется в лакокрасочной промышленности в качестве разбавителя для снятия краски, а также в косметической промышленности.

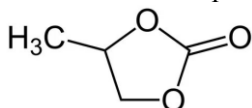


Рис.1. Структурная формула пропиленкарбоната

Объекты и методы исследований

В качестве основного компонента выбрали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-72). В качестве разбавителя использовали пропиленкарбонат по ГОСТ 12.1.007-76 в соотношении 10, 15 и 20 массовых частей на 100 массовых частей (м.ч.) смолы. Также добавляли отвердитель – изометилгидрофталевый ангидрид (изо-МТГФА) в стехиометрическом количестве по отношению к смоле, пигмент (железный сурик (Fe_2O_3)) и ускоритель (УП-606).

Экспериментальная часть

Эпоксидные связующие получали путем предварительного смешения эпоксидной смолы с активным разбавителем и отвердителем при помощи верхнеприводной мешалки с частотой вращения 60 -70 оборотов в минуту при комнатной температуре. Затем добавляли УП-606 и перемешивали еще 5 минут. Далее полученную смесь вакуумировали 30 минут при температуре 60 °С, после чего заливали в формы и отверждали 4 часа при температуре 140 °С. Затем определяли прочность полимера по трехточечной схеме нагружения со скоростью движения траверсы 5 мм/мин и скоростью растяжения 10 мм/мин на машине модели Tinius Olsen 50 ST.

Обсуждение результатов

На первом этапе работы исследовали влияние продолжительности отверждения на прочность эпоксидного полимера (ЭД-20 (100 м.ч.) + ПК (20 м.ч.) + изо-МТГФА (80 м.ч.) + УП-606 (1 м.ч.) + Fe_2O_3 (0,1 м.ч.)). Оказалось, что с увеличением времени отверждения, прочность при изгибе снижается в 3 раза (рис.2). Вероятно, это связано с тем, что после 4 часов отверждения полимер становится хрупким и его прочность снижается [8].

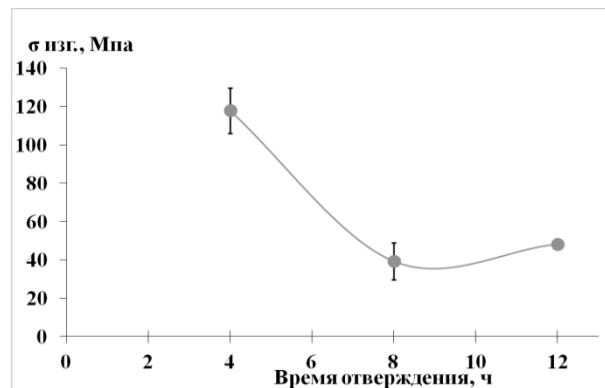


Рис. 2. Влияние времени отверждения на прочность при изгибе эпоксидного полимера (ЭД-20 + ПК + отвердитель + ускоритель)

На следующем этапе работы было рассмотрено влияние ПК на физико-механические свойства эпоксидного полимера. Результаты показали, что при увеличении концентрации ПК прочность при изгибе (σ изг.) и модуль упругости при изгибе (E изг.) сначала уменьшаются, достигая точки минимума, а затем резко увеличиваются (рис.3). Подобный характер изменения физико-механических свойств качественно указывает на межструктурный механизм пластификации, так как при содержании ПК до 10 м.ч. на 100 м.ч. смолы прочность и модуль упругости практически не меняются [9]. Дальнейший рост этих показателей наблюдается при содержании пропиленкарбоната выше 15 м.ч. Это можно объяснить изменением параметров сшивки эпоксидангидридного полимера при повышенном содержании ПК, хотя характеристики этой системы близки к показателям чистого эпоксидного полимера [10].

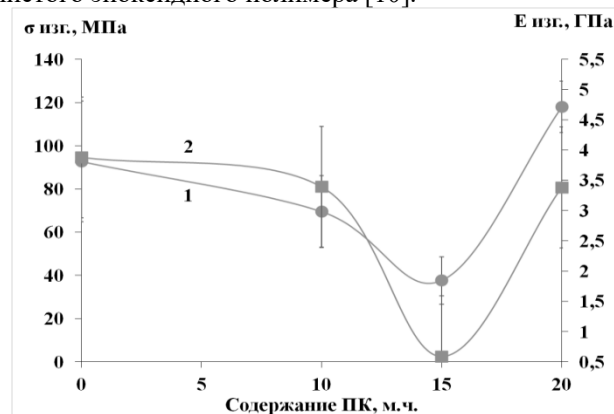


Рис. 3. Зависимость прочности (1) и модуля упругости (2) при изгибе эпоксидного полимера при изгибе от содержания ПК

Изменение эластичности коррелирует с изменениями прочностных характеристик полимера [11]. В качестве критерия эластичности выбрана деформация при изгибе, которая при содержании пропиленкарбоната (10-15 м.ч.) увеличивается в 2,5 раза, достигая максимума, а затем уменьшается (рис.4). Характер изменения прочности при растяжении (σ раст.) и модуля упругости при растяжении (E раст.) качественно такой же, как при испытаниях на изгиб. Это также подтверждает эффект пластификации при содержании ПК в количестве 15 м.ч. и эффект антипластификации при содержании ПК свыше 15 м.ч. (рис.6).

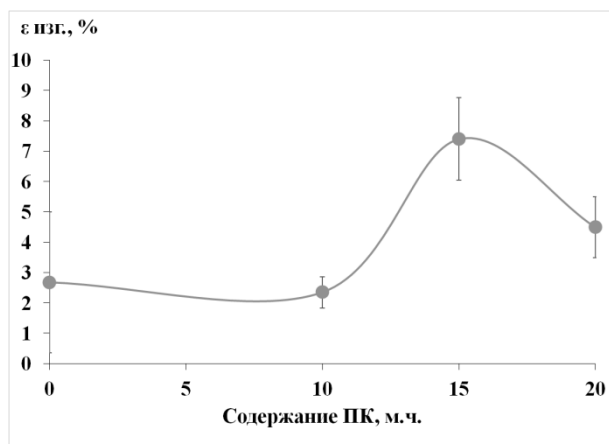


Рис. 4. Зависимость деформации при изгибе эпоксидного полимера от содержания ПК.

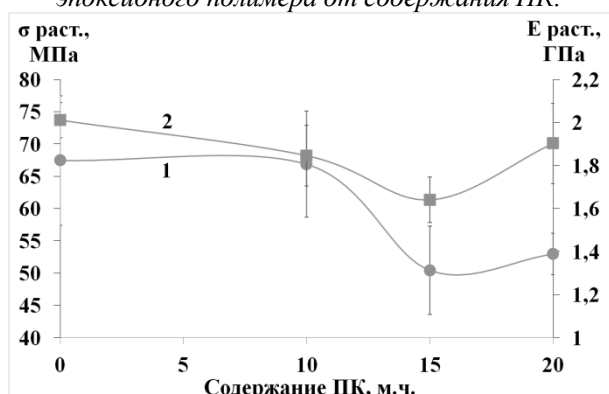


Рис. 5. Зависимость прочности (1) и модуля упругости (2) эпоксидного полимера при растяжении от содержания ПК

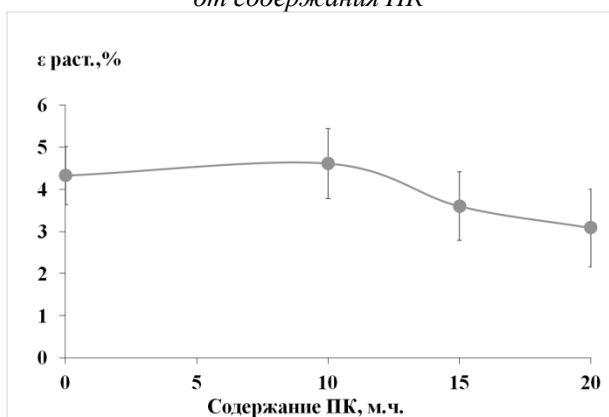


Рис. 6. Зависимость относительного удлинения при растяжении эпоксидного полимера от содержания ПК

Относительное удлинение при растяжении (ϵ раст.) также постепенно уменьшается с ростом ПК, что можно объяснить эффектом антипластификации [12].

Заключение

Таким образом, установлено, что оптимальное время отверждения эпоксидной смолы составляет 4 часа. Исследование показало, что при введении пропиленкарбоната в связующее, в количестве 15 м.ч. на 100 м.ч. смолы, прочность при изгибе равна 38 МПа, а прочность при растяжении 50 МПа. Модуль упругости при изгибе уменьшается в 7 раз, а модуль упругости при растяжении в 1,2 раза. Деформация при изгибе увеличилась в 3 раза, а относительное

удлинение при растяжении уменьшилось в 1,2 раза. Это указывает на пластифицирующее действие пропиленкарбоната на эпоксидный полимер. Установлено, что пластификация протекает по межструктурному механизму. При содержании пропиленкарбоната выше 15 м.ч. наблюдается эффект антипластификации и физико-механические свойства эпоксидного полимера снижаются.

Список литературы

1. Curing kinetics and dielectric properties of anhydride cured epoxy resin with different accelerator contents / Jin Li [et al.] // IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation. 2023. Vol. 30(1). P. 20-30.
2. Zhi Wang, Haopeng Lv, Yuxiang Yang. Mechanical properties of epoxy resin toughened with comstarch // E-Polymers. 2022. Vol. 22(1). P. 851-857.
3. Active Solvent Modulation: A Valve-Based Approach To Improve Separation Compatibility in Two-Dimensional Liquid Chromatography / Stoll D. R. [et al.] // Analytical Chemistry. 2017. Vol. 89(17). P. 9260–9267.
4. Использование метода динамического механического анализа для определения характеристической температуры α' перехода полимерных композиционных материалов на основе низковязких эпоксидных связующих / Т.А. Низина [и др.] // Полимеры в строительстве. 2015. №1 (3). С. 95-101.
5. Акулиничева, А.А. Выбор многофункционального активного разбавителя для модификации свойств эпоксидной смолы // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. №4. С. 38-40.
6. Куприянова Е.В. Разработка композитов с повышенной ударной стойкостью на основе модифицированного эпоксипуретанового связующего: дисс. канд.техн.наук, 2.6.11. Москва: ПХТУ, 2022. 138с.
7. Jinyan Wang, Rui Liu, Xigao Jian. Introduction to Epoxy/Thermoplastic blends // Handbook of epoxy blends / Jyotishkumar Parameswaranpillai, Nishar Hameed, Jürgen Pionteck, Eamor M. Woo. New York City. 2017. Vol. 1(10). P. 429-458.
8. Степин С.Г. Растворы высокомолекулярных соединений // Методическое пособие для студентов специальности 1-31 01-02 Биология, 2009.19 с.
9. Васильев В.С., Федоров Ю. Ю., Саввина А. В., Исследование влияния пластификатора ДЭГ-1 на механические свойства композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20 // Полимерные и композиционные материалы в условиях Севера: Издательство "Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании", 2021. С. 87-89.
10. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами / К.Т. Шахмурзова [и др.] // Химия и химическая технология. 2017. Т. 60 (5). С. 28-39.
11. Influence of a Reactive Diluent on Curing Kinetics, Internal Curing Process, and Mechanical Performance of Filament Wound Glass Fiber Reinforced Epoxy Composite Pipes / Flores H.A. [et al.] // Polymer Engineering and Science. 2018. Vol. 11. P. 40-45.
12. Shenoy M.A., Patil M., Shetty A. Modification of Epoxy Resin by Addition of Bismaleimide and Diallyl Phthalate // Polymer Engineering and Science. 2007. Vol. 47 (11). P. 1881–1888

УДК 615.45;615.012.1;615.032

Сатаева А.Р., Ершова М.Д., Кутнер М.С., Коростелева Д.А., Сульповар М.Л., Бергман Ю.Э., Дятлов В.А.

Гель на основе ксантановой камеди для восстановления десен при лечении пародонтита

Сатаева Анжелика Ринатовна – студентка магистратуры 2 курса кафедры биоматериалов, anzhesata@mail.ru;
Ершова Мария Даниловна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Кутнер Мария Сергеевна – химик-разработчик ООО «ЗЕРОНИКС»;

Общество с ограниченной ответственностью «ЗЕРОНИКС»,
Россия, Москва, 119146, Фрунзенская наб., дом 30, строение 5.

Коростелева Дарья Александровна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Сульповар Михаил Леонидович – студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Бергман Юлия Эрнстовна – к.м.н., практикующий врач-стоматолог ООО «Профилактика»;
Общество с ограниченной ответственностью «Профилактика»,

Россия, Новосибирск, 630117, ул. Арбузова, дом 1/1.

Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе проведена функционализация ксантановой камеди с помощью реакции Малапрада, изучено строение полученного диальдегидпроизводного полисахарида с применением ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием и CP MAS ^{13}C твердофазного ЯМР. Контроль протекания реакции проводился с помощью определения степеней окисления йодометрическим титрованием. Полученный гель, ковалентно связанный с антибиотиком широкого спектра действия амикацином прошел проверку на цитотоксичность.

Ключевые слова: ксантан, реакция Малапрада, полисахариды, камеди, амикацин.

Gel based on xanthan gum for gum restoration in the treatment of periodontitis

Sataeva A.R.¹, Ershova M.D.¹, Kutner M.S.², Korosteleva D.A.¹, Sul'povar M.L.¹, Bergman Yu.E.³, Dyatlov V.A.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²LCC «Zeronix», Moscow, Russian Federation

³LCC «Profilaktika», Novosibirsk, Russian Federation

The work carried out the functionalization of xanthan gum using the Malaprade reaction, and studied the structure of the resulting dialdehyde-derived polysaccharide using Fourier transform IR spectroscopy and SR MAS ^{13}C solid-phase NMR. The reaction progress was monitored by determining the degree of oxidation by iodometric titration. The resulting gel is covalently bound to the antibiotic broad spectrum of action, tested for cytotoxicity.

Key words: xanthan, Malaprade reaction, polysaccharides, gums, amikacin.

Введение

На данный момент основной протокол лечения пародонтита сильной тяжести включает в себя хирургическое вмешательство – открытый или закрытый кюретаж и послеоперационное восстановление, антибиотикотерапию. Главной задачей в данном периоде является поддержание необходимой концентрации активного вещества, которое обеспечивает отсутствие роста патогенных бактерий, провоцирующих начало воспалительного процесса [1]. Однако традиционный подход лечения не может гарантировать полного выздоровления пациента, т.к. антибиотики используются либо перорально, либо локально. В первом случае для достижения необходимой терапевтической концентрации использование большого количества антибиотиков может быть затруднено для пациентов с проблемами с

желудочно-кишечного тракта, печенью и почками. Основной проблемой при локальном использовании антибактериальных средств является характеристическая особенность оральной полости – эффект гиперсаливации – выделение большого количества слюны, из-за чего низкомолекулярное лекарственное средство из десневых бороздок и карманов вымывается достаточно быстро.

Перспективным подходом к решению проблемы является использование высокомолекулярного носителя для пролонгированного высвобождения лекарственного вещества. Наиболее подходящей формой для использования в пародонтальных карманах является гель, т.к. он полностью будет заполнять карман после операции – соответственно дозирование антибиотика будет более равномерное, чем при использовании других форм. В качестве носителей

возможно использование полисахаридов, отличающихся биосовместимостью и биодеструкцией, что позволит вывести лекарственное средство из организма в разумные сроки и уменьшить ряд побочных эффектов.

Ксантановая камедь – биополимер микробиологического происхождения, состоит из β -(1-4)-D-глюкозы с боковой цепью, включающей в себя α -D-маннозу, β -D-глюкуроновую кислоту, β -D-маннозу по чередующимся остаткам. Данный полисахарид способен образовывать гели при низких концентрациях. Имеет низкую себестоимость, используется в косметической и фармацевтической промышленности, одобрен FDA [2]. Однако для его использования в качестве носителя необходимо провести модификацию, так как изначально в структуре отсутствует необходимая функциональная группа для ковалентного связывания с антибиотиком. Образование химической связи с носителем позволяет контролируемо выделять активное вещество в место воспаления. Аминогликозиды и гликопептиды – антибиотики, использующиеся при лечении парадонтита, имеющие в своем составе аминогруппы, могут быть связаны с носителем за счет образования основания Шиффа [3].

Для протекания реакции необходимо, чтобы в структуре носителя лекарственного вещества была альдегидная группа. Последнюю возможно получить за счет проведения реакции Малапрада, механизм которой основан на окислении вицинальных гидроксигрупп до карбонильных.

Объекты и методы исследований

В настоящей работе изучена модифицированная ксантановая камедь, полученная окислением периодной кислотой, схема реакции приведена на рисунке 1.

Структура полученного полимера была исследована спектральными методами анализа – ИК с Фурье преобразованием и твердофазным ЯМР ^{13}C . Количество окисленных звеньев оценивалось обратным йодометрическим титрованием. Гель модифицированного ксантана, связанного с антибиотиком, протестирована на фибробластах человека.

Экспериментальная часть

Для синтеза модифицированной ксантановой камеди в 495 мл дистиллированной воды добавляется 5 г ксантановой или конжаковой камеди. После полного растворения и образования гомогенного геля в него вливается раствор окислителя – H_5IO_6 . Синтез проводится при перемешивании на 1000 об/мин в течение 4 часов. Полученный гель диализуется в течение 4-5 дней в воде до полного удаления остатков I_2 .

Обсуждение результатов

При анализе ИК-спектров нативного и окисленного ксантана наблюдаются полосы поглощения: 3430 см^{-1} , характерная для валентных колебаний -O-H группы, полоса поглощения 1730 см^{-1} , соответствующая связи $\text{C}=\text{O}$, относящейся к остатку маннозы, и пик 1629 см^{-1} - $\text{C}=\text{O}$, относящийся к остатку глюкуроновой кислоты. Пик 1052 см^{-1} соотносится с пиком деформационного колебания -O-H группы.

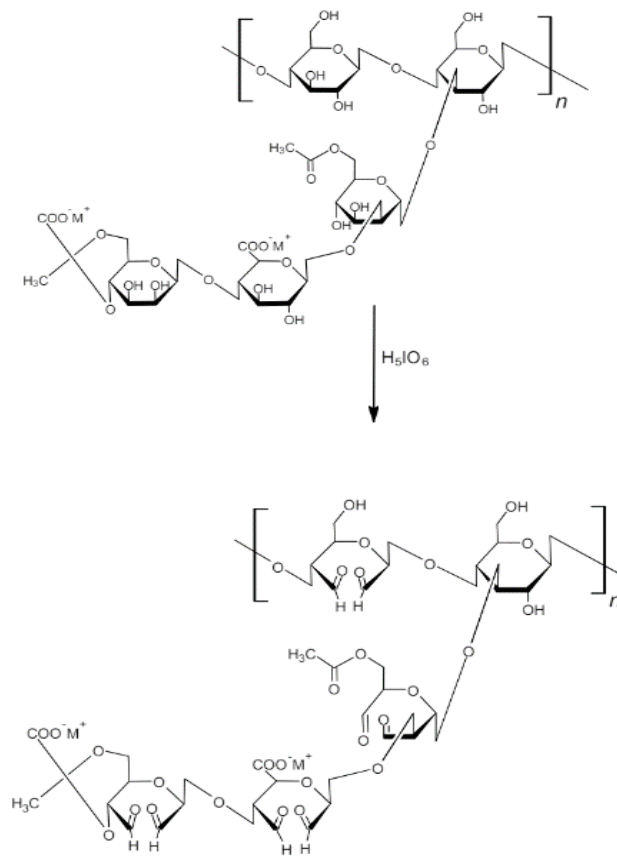


Рис.1. Общая схема превращения ксантановой камеди в окисленную форму при действии периодной кислоты

При этом пик 893 см^{-1} характерен для O-C-O группы и наблюдается только в спектре для модифицированного ксантана, что свидетельствует о том, что образующиеся при окислении альдегидные группы гидратируются в водной среде и после дальнейшей сушки претерпевают преобразование в циклические полиацетали (перегруппировка данных звеньев показана на рисунке 2).

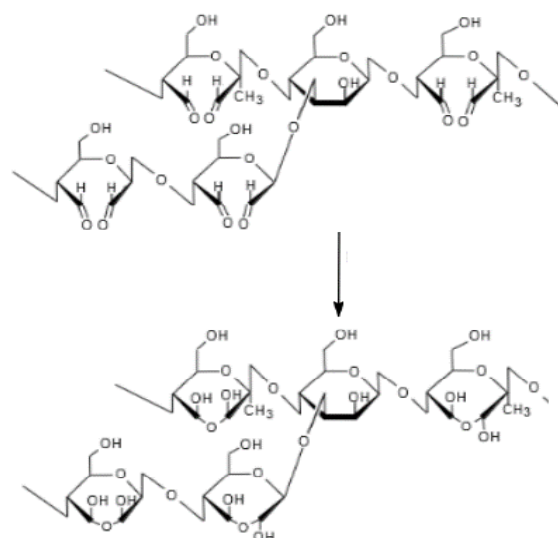


Рис.2. Образование замкнутых циклов из альдегидных групп

Перегруппировка альдегидных групп также наблюдается на твердофазном ЯМР ^{13}C спектре: пик 90,87 м.д. соответствует связи O-C-O. Несмотря на

видоизменение функциональных групп, они способны связываться с антибиотиками, содержащими первичные амины [3].

Помимо процесса окисления параллельно протекает гидролиз, доказательством которого является падение динамической вязкости. Измерение вязкости в ходе реакции проводится для контроля протекания синтеза. Окончание реакции характеризуется тем, что значения вязкости не изменяются с течением времени, наблюдается плато. Процесс изменения вязкости по ходу реакции представлен на рисунке 3.

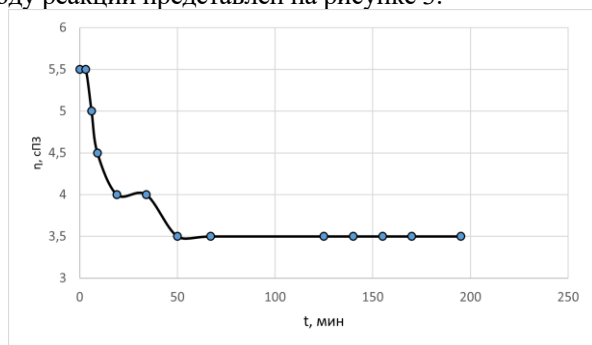


Рис. 3. Изменение динамической вязкости в ходе реакции при окислении ксантановой камеди

При исследовании факторов, влияющих на протекание реакции Малапрада, ранее было установлено, что одним из ключевых параметров является количество периодной кислоты. Влияние данного параметра также подтверждается в ряде синтезов, указанных в таблице 1, единственной переменной в них является соотношение ксантановой камеди и окислителя.

Таблица 1. Зависимость степени окисления от соотношения реагентов

Массовое соотношение (H ₂ IO ₆ :ксантан)	Степень окисления ксантановой камеди, %
1:1	76,10%
0,7:1	69,81%
0,5:1	63,04%

Также помимо влияния на процесс окисления была обнаружена зависимость скорости изменения вязкости от количества периодной кислоты. Полученные характеристические кривые приведены на рисунке 4. Соответственно, в результате синтеза можно получать не только продукты, разные по степени окисления, но и с различной вязкостью.

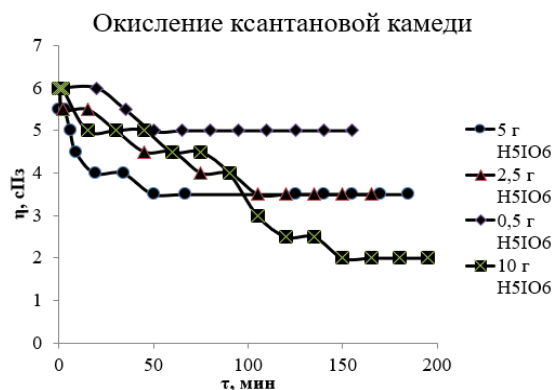


Рис. 4. Влияние количества окислителя на скорость изменения вязкости ксантановой камеди

При восстановлении пародонта после кюретажа основным фактором является благоприятная среда пародонтального кармана для жизнеспособности фибробластов. Поэтому гели, полученные из модифицированной ксантановой камеди, связанной с антибиотиками, были протестированы на цитотоксичность именно на данном виде клетках (рис.5). Оптическая плотность являлась важным показателем, по которому оценивалась токсичность: чем выше плотность, тем плотнее слой клеток и тем выше их жизнеспособность.

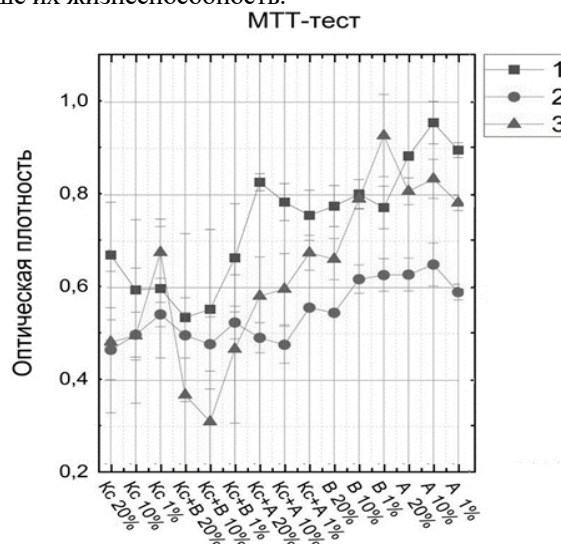


Рис. 5. Оценка токсичности гелей при их разной дозировке (20%, 10%, 1%) в среду клеток в течение 3 дней (кривые 1, 2, 3 соответственно), где КС(20%, 10%, 1%) – окисленный ксантан без антибиотика, КС+В(20%, 10%, 1%) – окисленный ксантан, связанный с ванкомицином, КС+А(20%, 10%, 1%) – окисленный ксантан, связанный с амикацином

Анализ полученных результатов МТТ теста показал, что фибробласты обладают большей жизнеспособностью при антибиотике амикацине, а наиболее подходящие гели – на основе окисленного ксантана с амикацином.

Заключение

В результате взаимодействия периодной кислоты и ксантановой камеди был получен модифицированный полимер, впоследствии сшитый с антибиотиками. Полученный гель с амикацином характеризуется низкой цитотоксичностью к фибробластам человека.

Список литературы

- Денисова Е. Г. Заболевания пародонта у детей: учеб. пособие для врачей – интернов стоматологического профиля–Харьков: ХНМУ, 2008. 113 с.
- Синтез и свойства модифицированной ксантановой камеди / И. И. Осовская [и др.] // Химия растительного сырья. 2021. №. 4. С. 95-104.
- Гумникова В. И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения. РХТУ. 2014. 137 с.

УДК 667.657.4

Старостенков А.С., Левочкина А.А., Апанович Н.А., Сторожилов В.Е.

Исследование влияния углеродных нанотрубок на огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия

Старостенков Антон Сергеевич – аспирант 1 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, anstarostenkov@yandex.ru;

Левочкина Анна Андреевна – магистрант 2 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Апанович Николай Алексеевич – к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, г. Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Сторожилов Вадим Евгеньевич – генеральный директор ООО «Термохимполимер»;

Общество с ограниченной ответственностью «Термохимполимер»,

Россия, г. Москва, 115191, Гамсоновский переулок, д. 5, стр.3.

В настоящей работе изучено влияние углеродных нанотрубок и их концентрации на огнезащитную эффективность интумесцентного полимерного покрытия. Было установлено, что углеродные нанотрубки могут являться армирующим наполнителем вспучивающихся покрытий и не влияют на их огнезащитные свойства. При этом при повышенной концентрации нанонаполнителя, вероятно, образует собственную структуру, что приводит к ослаблению армирующего эффекта.

Ключевые слова: интумесцентные покрытия, углеродные нанотрубки, коэффициент вспучивания, армирование.

Investigation of the effect of carbon nanotubes on the flame retardant effectiveness of intumescent coating

Starostenkov A.S.¹, Levochkina A.A.¹, Apanovich N.A.¹, Storogilov V.E.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² LCP Thermohimpolymer, Moscow, Russian Federation

In this paper, the effect of carbon nanotubes and their concentrations on the flame retardant effectiveness of an intumescent coating is studied. It was found that carbon nanotubes can be a reinforcing filler for intumescent coatings and do not affect the flame retardant properties of the coating. At the same time, at an increased concentration, the nanofiller probably forms its own structure, which leads to a weakening of the reinforcing effect.

Keywords: intumescent coatings, carbon nanotubes, swelling coefficient, reinforcement.

Социальное и экономическое развитие общества в последние годы, которое обусловлено в том числе и ростом численности населения, обостряет проблемы, связанные с обеспечением пожарной безопасности зданий и сооружений. И несмотря на то, что согласно статистике количество пожаров ежегодно снижается почти на 10% ежегодно, огнезащита строительных конструкций остается важной и актуальной задачей в настоящее время.

Огнезащита представляет собой широкую систему мероприятий, направленных на обеспечение пожарной опасности зданий и сооружений, и включает как пассивные, так и активные методы борьбы с огнем. Однако применительно к строительным конструкциям понятие «огнезащита» очень часто имеет более конкретное значение – использование огнезащитных покрытий. На сегодняшний день наибольший интерес представляют огнезащитные лакокрасочные материалы, образующие покрытия интумесцентного, или вспучивающегося, типа. Отличительной особенностью покрытий на основе таких материалов является то, что под воздействием высоких температур, вызванных горением, покрытия формируют пенококсовый карбонизированный слой, обладающий низкой теплопроводностью, что и обеспечивает временную защиту

металлоконструкций при пожаре. Принципиальная схема протекания реакций в процессе коксообразования представлена на рисунке 1.

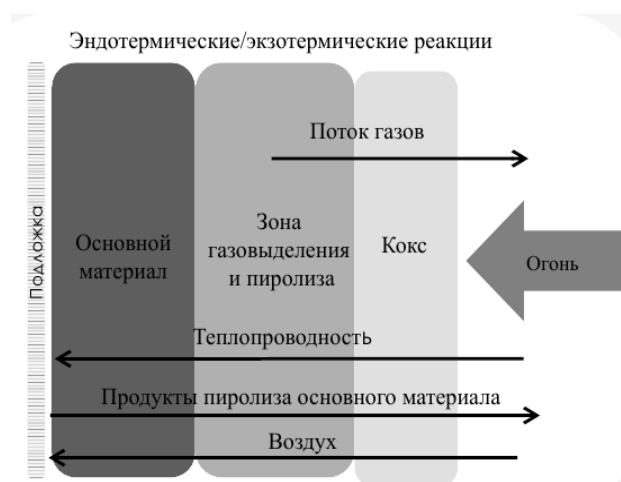


Рис. 1. Принципиальная схема протекания реакций при процессе коксообразования

Эффективность огнезащитных свойств пенококсового слоя зависят от множества факторов [1-3]:

- кинетики и условий образования пенококсового слоя;

- его состава, строения;
- жесткости коксового слоя, его термостабильности и теплопроводности;
- его общей толщины и др.

Пенокосовый слой, который теоретически обладает более высокими огнезащитными свойствами, образуется при использовании термопластичных полимеров со значительной молекулярной массой [4].

Известно, что формирование кокса – это сложный процесс, состоящий из множества накрывающихся друг на друга явлений, наиболее значимым из которых является реакция термоокисления. Данную реакцию можно охарактеризовать числом Сполдинга, которое, по сути, описывает массообмен и массоперенос в ходе термоокисления: чем выше его значение, тем более глубоко протекает процесс коксообразования [5].

Изолирующий пенококсовый слой должен обладать прочностью и стабильностью, что в конечном итоге и определяет огнезащитную эффективность. Для обеспечения этих свойств используются различные армирующие анизотропные наполнители. Наиболее перспективными наполнителями считаются углеродные нанотрубки, так как они термостабильны до 700 °С, а их склонность к образованию межмолекулярных связей обеспечивает явление структурирования в полимерных матрицах [6, 7]. Нами было высказано предположение, что в условиях формирования пенококса вследствие образования упорядоченных структур, будет наблюдаться рост прочностных характеристик материала. При этом армирующий эффект будет определяться концентрацией армирующего наполнителя (углеродных нанотрубок) в интумесцентном покрытии.

Экспериментальная часть

Так как все углеродные нанотрубки за счет сильно развитой удельной поверхности склонны к самоагрегации [6 - 8], получение стабильных во времени дисперсии на их основе является нетривиальной задачей. Нами ранее были изучены свойства их поверхности и описаны условия для получения стабильных во времени систем на их основе [9]. Данные композиты получали путем диспергирования однослойных углеродных нанотрубок в растворах поверхностно-активных веществ различной природы, которые обеспечивали «эффект энтропийного отталкивания» – агрегативную устойчивость за счет сорбции. При этом присутствие в системе тиксотропных добавок обеспечивало ее седиментационную стабильность.

Приготовленную дисперсию углеродных нанотрубок, согласно методике, описанной в [9], вводили на стадии стандартизации огнезащитной вспучивающейся краски на акриловой основе. Концентрация углеродных нанотрубок составляла от 0,01 до 0,07% масс. на общую рецептуру.

Стандартная рецептура интумесцентной огнезащитной краски на акриловой основе представлена в таблице 1.

Таблица 1. Модельная рецептура интумесцентной краски

№ п/п	Компонент	Содержание, % масс.
1	Акриловое связующее	15,0
2	Пентаэритрит	10,0
3	Меламин	10,0
4	Полифосфат аммония	27,0
5	Наполнители (в том числе пигмент)	9,5
6	Пластификатор	4,0
7	Загуститель	1,0
8	Функциональные добавки	0,5
9	Растворитель	23,0
	Итого	100

Полученные краски наносились на стальные пластины толщиной сухого слоя покрытия 400-450 мкм. Покрытие сушилось на воздухе при температуре 18-25°С и влажности окружающего воздуха 35-55% в течение 21 дня.

После формирования покрытия производили его термообработку, после чего определяли его огнезащитные характеристики. В качестве параметра для оценки свойств материалов был выбран коэффициент вспучивания огнезащитного покрытия (К), который представляет собой отношение толщины вспененного образца материала (в мм) [10].

Для оценки армирующего эффекта углеродных нанотрубок была проведена оценка сопротивления полученного коксового слоя статической нагрузке. Для этого к полученному пенокосовому слою прикладывалась статическая нагрузка величиной 0,15 кг. Определялся коэффициент вспучивания покрытия – K_1 , который представляет собой отношение толщины вспененного образца после приложенной нагрузки к начальной толщине и оценивалось изменение коэффициента вспучивания – K/K_1 (приведенный коэффициент вспучивания). Результат определения коэффициентов вспучивания приведен в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты вспучивания огнезащитных покрытий

Концентрация углеродных нанотрубок, % масс.	Коэффициент вспучивания К	Коэффициент вспучивания K_1 , при приложенной нагрузке	Приведенный коэффициент вспучивания K/K_1	Отношение приведенного коэффициента вспучивания с углеродными нанотрубками к исходной системе
0	113,5	104,1	0,917	1,00
0,005	112,0	105,7	0,944	1,03
0,01	111,5	109,5	0,982	1,07
0,03	120,8	112,9	0,935	1,02
0,05	116,0	102,4	0,883	0,96
0,07	123,0	100,0	0,813	0,89

Как видно из полученных данных, при введении углеродных нанотрубок в количестве до 0,05% масс. улучшается коэффициент вспучивания при приложенной нагрузке. При этом относительное приращение коэффициента составляет около 7%, что, вероятно, связано с образованием структуры на основе углеродных нанотрубок при термоокислительной реакции формирования изолирующего пенококка.

В тоже время увеличение содержания этих трубок свыше 0,05 % масс. приводит к ухудшению армирующего эффекта. По нашему мнению, это может быть связано с тем, что в этих случаях их концентрация настолько велика, что они образуют отдельную структуру, которая не в полной мере совмещается со структурой пенококка.

Заключение

Таким образом, введение углеродных нанотрубок оказывает влияние на прочность коксового слоя, причем значительным фактором является концентрация вводимого армирующего агента. Для получения эффекта армирования массовое содержание углеродных нанотрубок должно быть жестко регламентировано и не превышать 0,05 % масс.

Список литературы

1. Павлович А.В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия. М.: ЛКМ Пресс, 2018. 488 с.
2. Шакиров Н. Р., Абросимова Л. Ф., Шакирова О. Г. Двухкомпонентные огнезащитные лакокрасочные материалы интумесцентного типа на основе эпоксидных связующих // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1. С.101-105.
3. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. Влияние наполнителей на структуру пенококка на основе полифосфата аммония. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т.18. №8. С.51-58.

4. Старостенков А.С., Левочкина А.А., Апанович Н.А., Назыров Р.Н., Исследование влияния типа пленкообразующего на структуру пенококсового слоя вспучивающихся покрытий, содержащих микросферы // Кооперация науки и общества – путь к модернизации и инновационному развитию: сборник статей Международной научно-практической конференции / Магнитогорск. 2024. С.10-19.

5. Халтуринский Н.А., Попова Т.В., Берлин А.А. Горение полимеров и механизм действия антипиренов // Успехи химии. 1984. Т. 53, №2. С. 326-346.

6. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.

7. Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23. №2. С. 34-39.

8. Старостенков А.С., Левочкина А.А., Апанович Н.А. Исследование свойств поверхности однослойных углеродных нанотрубок // Потенциал устойчивого инновационного развития–концепции, модели и практическое приложение: сборник статей Международной научно-практической конференции / Волгоград. 2024. С.29-31.

9. Старостенков А.С., Колядина А.В., Апанович Н.А., Коничев М.А. Исследование реологических добавок на эффективность переработки нанотрубок в лакокрасочных системах // Кооперация науки и общества – путь к модернизации и инновационному развитию: сборник статей Международной научно-практической конференции / Новосибирск. 2024. С.18-22.

10. ГОСТ Р 59637-2021. Средства противопожарной защиты зданий и сооружений. Средства огнезащиты. Методы контроля качества огнезащитных работ при монтаже (нанесении), техническом обслуживании и ремонте. М.: Российский институт стандартизации, 2021. 22 с.

УДК 691.16

Феткуллин И.Х., Немочкин М.Ю., Романов А.А., Костромина Н.В., Олихова Ю.В.

Исследование устойчивости полимерно-битумного вяжущего к процессам деструкции

Феткуллин Ильнур Халитович – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Немочкин Михаил Юрьевич – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Романов Алексей Анатольевич – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
 kostromina.n.v@muctr.ru;

Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, д. 9.

Проведены испытания на старение в присутствии кислорода воздуха образцов полимерно-битумного вяжущего под действием повышенной температуры и УФ-излучения. Проведена оценка влияния внешних воздействий на вязкость и остаточные напряжения полимерно-битумного вяжущего. По результатам проведенных исследований сделаны выводы об устойчивости полимерно-модифицированного битумного вяжущего к воздействию внешних факторов.

Ключевые слова: полимерно-битумное вяжущее, сополимер стирол-бутадиен-стирола, модификация, термоокислительная деструкция.

Study of the resistance of polymer-bitumen binder to destruction processes

Fetkullin I.Kh., Nemochkin M.Yu., Romanov A.A., Kostromina N.V., Olikhova Yu.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Aging tests were carried out in the presence of atmospheric oxygen on samples of polymer-bitumen binder under the influence of elevated temperature and UV radiation. The influence of external influences on the viscosity and residual stresses of the polymer-bitumen binder was assessed. Based on the results of the studies, conclusions were drawn about the resistance of polymer-modified bitumen binder to external factors.

Key words: polymer-bitumen binder, styrene-butadiene-styrene copolymer, modification, thermal-oxidative destruction

Введение

Химический состав битумов очень сложен, поэтому полная идентификация состава битума невозможна. Битум состоит из трех групп структуросодержащих компонентов: масел ароматической и парафинонафтовой природы, смол и асфальтенов. Масла и смолы поддерживают асфальтены в виде коллоидного раствора. Битум является сложной дисперсной системой, где дисперсионной средой (растворителем) являются мальтены, а дисперсной фазой – асфальтены. При окислении дисперсионная среда битумов уменьшается и обогащается парафинонафтовыми и тяжелыми ароматическими соединениями [1-3]. От соотношения долей мальтенов к асфальтенам и их химической близости зависит теплостойкость и трещиностойкость битума, а, следовательно, и его долговечность. Битум стареет тем медленнее, чем больше химическая близость мальтенов и асфальтенов.

При модификации битума сополимером стирол-бутадиен-стирола (СБС) происходит качественный скачок в свойствах вяжущего. Сополимеры СБС состоят из стирол-бутадиен-стирольных цепей с двухфазной морфологией жестких полистирольных доменов (дисперсная фаза) в гибкой полибутадиеновой матрице. При смешении СБС с битумом полистирольные блоки поглощают часть легких компонентах битума, что приводит к набуханию полистирольных блоков и упрочнению

битума. Неоднократно подтвержденные улучшенные теплофизические и физико-механические свойства битумных вяжущих, модифицированных СБС, а также приемлемая стоимость сделали СБС очень популярным модификатором для битума [4]. Тем не менее, существует проблема полимер-модифицированного битума, связанная с нестабильностью сополимеров СБС за счет высокой активности α -Н и низкой энергии π -связи в двойных связях [5].

Цель настоящего исследования заключалась в оценке стабильности образцов полимерно-битумного вяжущего под действием повышенной температуры и УФ-излучения.

Объекты и методы исследований

В качестве битумного вяжущего выбрали СБС-модифицированный битум «Битурокс» (ГОСТ 22245-90). Деструкцию образцов вяжущего под воздействием искусственных климатических факторов проводили в УФ-камере ATLAS Suntest CPS+ с ксеноновой лампой (длина волны – 360 нм). Вязкость битума определяли на реометре Netzsch Kinexus Ultra+ по ГОСТ 25276-82. Остаточные напряжения определяли методом консольной балки. Метод основан на измерении отклонения свободного конца консольно закрепленной упругой подложки в результате развития остаточных напряжений. Испытания проводили применяя держатель с двумя пластинами, которые фиксировали в держателе.

Стационарная пластина изготовлена из толстого металла. Рабочая (тонкая) пластина, на которую наносили СБС-модифицированный битум, изготовлена из стали и имела толщину 0,35 мм. Пример держателя с нанесенным битумным материалом и установка показаны на рисунке 1.

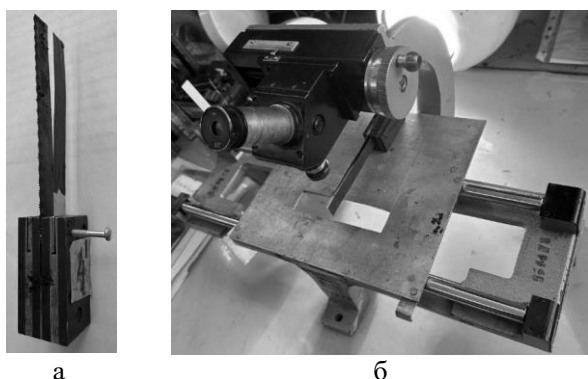


Рис. 1. Пример держателя с нанесенным битумным материалом и установка для определения остаточных напряжений: а – держатель с двумя пластинами; б – установка для определения отклонения упругой подложки

Испытания проводили не менее, чем на трех образцах (трех рабочих пластинах). Рабочую пластину обезжировали (тщательно протирали ацетоном), фиксировали в держателе, после чего наносили исследуемый состав (толщина слоя на всех рабочих пластинах была идентична). Вторую пластину оставляли чистой. Измеряли начальное расстояние между концами пластин. Для измерения расстояния применяли установку с рабочим столом для размещения образцов и отсчетным микроскопом. При наличии отклонения тонкой пластины, значение остаточных напряжений $\sigma_{ост}$ с точностью до 1% находили по формуле (1):

$$\sigma_{ост} = \frac{E \cdot h \cdot t^3}{3l^2(t + \Delta t) \cdot \Delta t} \quad (1),$$

где E – модуль упругости подложки, МПа,
 h – отклонение свободного конца консоли образца, см,
 l – длина консоли образца, см,
 t – толщина подложки, см,
 Δt – толщина слоя битумного вяжущего, см.

Обсуждение результатов

Изменение свойств состаренных полимерно-битумных вяжущих зависят от комбинированного воздействия окисления битума и деструкции полимера. Основной механизм старения характеризуется химическими изменениями в битуме. Процессы, способствующие этому типу старения, включают окисление, потерю летучих компонентов и миграцию маслянистых компонентов [6].

Вязкость (η) полимерно-битумного вяжущего до и после термостарения в термошкафу при 120 °С, измеренная в ротационном режиме при повышении температуры с постоянной скоростью, представлена на рисунке 2.

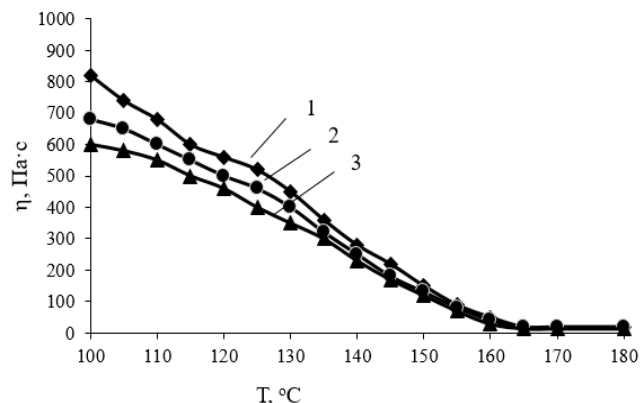


Рис. 2. Изменение вязкости полимерно-битумного вяжущего при повышении температуры: 1 – после термостарения при 120 °С, 8 ч; 2 – после термостарения при 120 °С, 5 ч; 3 – до термостарения

В процессе окисления битумов количество масел в них уменьшается за счет снижения содержания низкомолекулярных ароматических компонентов масел. Содержание асфальтенов в битуме в целом повышается. Под действием повышенной температуры, по-видимому, происходило удаление легколетучих фракций битума, что и приводило к повышению вязкости системы.

Особенно заметно происходило повышение вязкости полимерно-битумного вяжущего в результате полимеризационных и окислительных процессов, инициируемых ультрафиолетовым облучением (рис. 3).

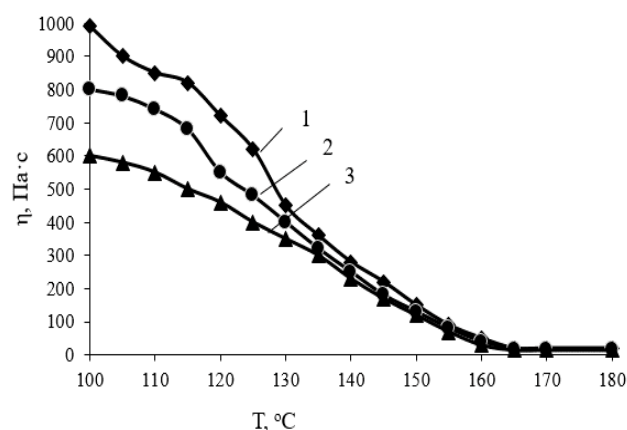


Рис. 3. Изменение вязкости полимерно-битумного вяжущего при воздействии УФ-облучения: 1 – в течение 12 ч; 2 – в течение 8 ч; 3 – до воздействия УФ-облучения

Повышение вязкости связующего при воздействии УФ-облучения может быть связано с увеличением доли твердых составляющих битума в поверхностном слое. Тонкий поверхностный слой переходит из упруго-вязкопластичного состояния в упруго-хрупкое, и, как следствие, наблюдается повышение остаточных напряжений ($\sigma_{ост}$) в образцах (рис. 4).

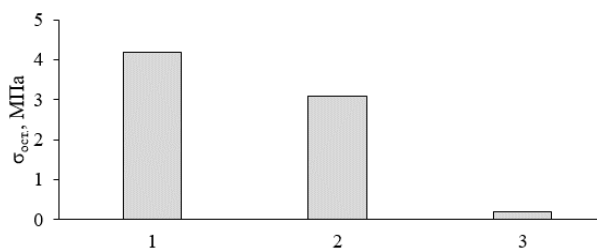


Рис. 4. Изменение остаточных напряжений в полимерно-битумном вяжущем при воздействии УФ-облучения: 1 – в течение 12 ч; 2 – в течение 8 ч; 3 – до воздействия УФ-облучения

Вклад окисления битума весьма существенен, что и проявляется в повышении вязкости и остаточных напряжений при воздействии на битумное вяжущее УФ-облучения. Разрушение вяжущего связано с процессами удаления легколетучих фракций битума под действием повышенной температуры и изменения состава битума в результате полимеризационных и окислительных процессов, инициируемых ультрафиолетовым облучением [7, 8].

Заключение

Наблюдаемый эффект повышения вязкости и остаточных напряжений при воздействии повышенной температуры и УФ-облучения характерен для процессов окислительной деструкции, приводящим к химическому изменению как битумного вяжущего, так и полимерной цепи

модификатора – образованием разветвлённых и частично сшитых структур.

Список литературы

1. Liu K.K.Y., Paroli R.M., Smith T.L. Blistering in SBS polymer modified bituminous // Construction Technology Update. 2000. № 38. P. 2345.
2. Gray J. Roof Blisters. Important Facts & Guidelines [Electronic resource] // Roof Online. Roof Issues and Problems. – Mode of access: roofonline.com.
3. Paroli R. M., Booth R.J. Ways to reduce blistering in built-up roofs // Construction Technology Update. 1997. № 4. P. 231.
4. Васьковский В.В., Парадек С.В. О деградации битума при нагреве // Наука и техника в дорожной отрасли. 2004. № 4. С. 16-18.
5. Васьковский В. В., Парадек С. В. Можно ли хранить битум // Наука и техника в дорожной отрасли. 2005. № 1. С. 18-20.
6. Игошин Ю.Г. Прогнозирование долговечности кровельных материалов // Кровли. 2007. № 4. С. 2-4.
7. Исследование процессов старения резиноподобных битумных вяжущих / Н.В. Костромина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30. № 10 (179). С. 40-42.
8. Повышение эксплуатационных свойств резиноподобных битумных вяжущих / В.С. Осипчик [и др.] // Вестник Технологического университета. 2016. Т. 19. № 8. С. 50-53

УДК 678.5.046

Четверова Ю.М., Тсиаккури К.С., Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тарасов И.В.

Физико-механические свойства связующего на основе ЭД-20 и эпоксифосфазена

Четверова Юлия Михайловна – студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Тсиаккури Константинос Ставросович – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Малаховский Семен Сергеевич – аспирант 3-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;
Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
kostromina.n.v@muctr.ru;

Тарасов Илья Витальевич – аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе изучены физико-механические свойства связующего на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 и эпоксифосфазена, отвержденного «Бензам АБА». При использовании в качестве модификатора эпоксифосфазеновой смолы в количестве 60 м.ч. рост температур стеклования смол составил 40°C. Результаты исследования ударной вязкости показали, что сопротивление удару возрастает в два раза для модифицированного связующего. По результатам исследований сделаны выводы о перспективности использования эпоксифосфазена в качестве модификатора эпоксидных смол.

Ключевые слова: эпоксифосфазеновый олигомер, модификатор, эпоксидное связующее, химическая модификация.

Physical and mechanical properties of binder based on epoxy resin and epoxyphosphazene

Chetverova Y.M., Malakhovskiy S.S., Kostromina N.V., Tarasov. I.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

In this work, the physical and mechanical properties of a binder based on ED-20 epoxy resin and epoxyphosphazene, cured by Benzam ABA, were studied. When used as a modifier, epoxyphosphazene resin in an amount of 60 ppm., the increase in glass transition temperature was 40°C. The results of the impact strength study showed that the impact resistance increases twofold for the modified binder. Based on the results of the studies, conclusions were drawn about the prospects of using epoxyphosphazene as a modifier for epoxy resins.

Key words: epoxyphosphazene oligomer, modifier, epoxy binder, chemical modification.

Введение

Эпоксидные олигомеры занимают на сегодняшний день лидирующее место в качестве связующих при создании полимерных композиционных материалов (ПКМ). Высокий спрос на эпоксидные смолы (ЭС) обусловлен рядом положительных свойств в отвержденном состоянии. В свою очередь, широкий ассортимент отвердителей ЭС, к которому можно прибегнуть при составлении композиции, предоставляет возможность химикам и материаловедцам варьировать в широком диапазоне конечные параметры полимерной матрицы.

В научной литературе представлено влияние отвердителя аминного типа «Бензам АБА» на физико-механические параметры эпоксидного связующего. Сообщается, что наилучшими прочностными характеристиками обладают образцы на основе ЭД-22 с содержанием аминного отвердителя «Бензам АБА» в количестве 30 масс. ч. [1]. В другом исследовании приведены сравнительные свойства полимерных составов на основе ЭД-20 с использованием отвердителей «Бензам АБА», метафенилендиамина (МФДА) и изометилтетрагидрофталиевого ангидрида (изо-МТГФА) [2]. По полученным данным сделаны выводы, что максимальными показателями адгезии, прочности и теплостойкости обладали композиции с отвердителем «Бензам АБА».

Также было проведено исследование процесса отверждения эпоксифенольной смолы (ЭТФ) ароматическими аминами – диаминодифенилметаном, а также отвердителями марок «Бензам АБА» и 40АФВ-14. Было установлено, что наибольшая температура стеклования наблюдается у смолы ЭТФ, отвержденной АБА, а наибольшая плотность сшивки и наименьшая деформируемость — у композиции ЭТФ + АБА [3].

Целью настоящей работы являлось исследование основных физико-механических свойств связующего на основе ЭД-20 и эпоксифосфазена для оценки их потенциала при применении в различных отраслях промышленности. Анализ свойств полученной смеси предоставляет ценную информацию о возможностях улучшения характеристик композиционных материалов.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования была задействована эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (производство завод им. Я.М. Свердлова). В качестве модификатора использовали эпоксифосфазеновую смолу (ЭФФ), полученную в РХТУ им. Д.И. Менделеева. Данный модификатор синтезирован на основе 4,4'-дигидроксидифенил-2,2-пропана и гексахлорциклотрифосфазена, представляет собой равновесную смесь диглицидилового эфира

дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Разработчики композиционных матриц проявляют повышенный интерес к ЭФФ, так как это дает возможность получать полимеры с повышенной огнестойкостью без дополнительного использования антипиренов. Также, благодаря образованию жесткой трехмерной структуры при отверждении, значительно повышается теплостойкость материала. Такой тип модификатора относится к структурным: не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки.

Для отверждения исходных смол и связующего на их основе был выбран отвердитель «Бензам АБА», представляющий собой эвтектическую смесь жидких и твердых ароматических аминов. Использовали стехиометрические соотношения эпоксидного компонента и отвердителя.

Ударную вязкость образцов определяли на приборе Динстат (ГОСТ 14235-69). Для испытаний применялись прямоугольные образцы размером $15 \times 10 \times (2,0-3,0)$ мм. Температуру стеклования отвержденных образцов в форме цилиндра размером 10×10 мм со скоростью нагрева $1-2^\circ\text{C}/\text{мин}$ определяли методом термомеханического анализа (ТМА) на консистометре Хепплера (ГОСТ 56723-2015).

Экспериментальная часть

Композиции с отвердителем «Бензам АБА» получали перемешиванием компонентов с помощью магнитной мешалки при температуре 60°C . Отверждение проводили ступенчато в термощкафу с конечной температурой 180°C . Образцы отвержденных связующих получали методом литья во фторопластовые формы, которые предварительно подогревали до 60°C с целью лучшего распределения композиций. Испытания на механические свойства проводили на партиях, состоящих не менее, чем из 6 образцов. Образцы изготавливались согласно приведенным стандартам.

Результаты и их обсуждение

Первостепенная задача заключалась в определении ударной вязкости связующих как меры сопротивления разрушению. Были получены и испытаны составы с различным соотношением ЭД-20 к ЭФФ. Зависимость ударной вязкости от состава представлена на рисунке 1.

Как видно из представленных данных, ударная вязкость исходных смол ЭД-20 и ЭФФ составляет 4,6 и $4,5 \text{ кДж/м}^2$ соответственно. При добавлении к эпоксидной смоле модификатора ЭФФ в количестве 20 масс. ч. ударная вязкость возрастает примерно до $6,9 \text{ кДж/м}^2$. Дальнейшее увеличение содержания эпоксифосфазеновой смолы в ЭД-20 также приводит к увеличению сопротивления к удару. Наибольшая ударная вязкость наблюдается у композиции, содержащей 60 масс. ч. модификатора. Такое поведение модифицированных систем можно объяснить тем, что введение эпоксифосфазена в систему влечет формирование одновременно как

более, так и менее жестких фрагментов трехмерной сетчатой структуры – областей с более «рыхлой» упаковкой структурных элементов в узлах сетки, образованных молекулами фосфазенового компонента в сравнении с немодифицированной системой. Именно эти менее плотно упакованные области могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия [4].

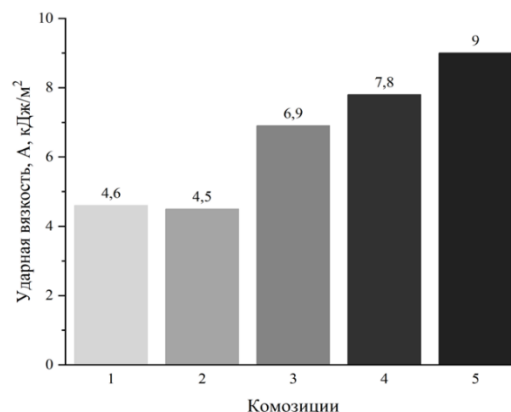


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости от состава композиции:

- 1 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + Бензам АБА (24,4 масс. ч.);
- 2 – ЭФФ (100 масс. ч.) + Бензам АБА (22,4 масс. ч.);
- 3 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (20 масс. ч.) + Бензам АБА (28,88 масс. ч.);
- 4 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (40 масс. ч.) + Бензам АБА (33,36 масс. ч.);
- 5 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + Бензам АБА (37,84 масс. ч.)

Температура стеклования композиции, содержащей 60 масс. ч. модификатора, была изучена методом ТМА на консистометре Хепплера. На рисунке 2 приведены термомеханические кривые исходных смол и связующего на их основе.

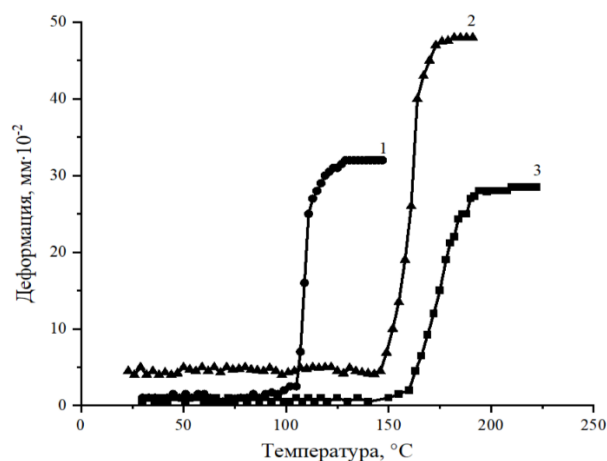


Рис. 2. Зависимость деформации образца от температуры испытания:

- 1 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + Бензам АБА (24,4 масс. ч.);
- 2 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + Бензам АБА (37,84 масс. ч.);
- 3 – ЭФФ (100 масс. ч.) + Бензам АБА (22,4 масс. ч.)

Температура стеклования композиции ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + «Бензам АБА» (37,84 масс. ч.) составляет 150°C. Температура стеклования исходных смол ЭД-20 и ЭФФ с отвердителем Бензам АБА составляет 110 и 160°C соответственно. Модификация эпоксидной смолы эпоксифосфазеном приводит к увеличению температуры стеклования

полимерной матрицы, что, по-видимому, связано с большим числом ароматических колец в составе ЭФФ, а также возможного образованию дополнительных поперечных связей между олигомерами в процессе отверждения. В таблице 1 приведены основные физико-механические свойства исходных смол и связующего на их основе.

Таблица 1. Физико-механические свойства композиций

Содержание компонентов в композиции, масс. ч.			Ударная вязкость, кДж/м ²	Температура стеклования, °C
ЭД-20	ЭФФ	Бензам АБА		
100	-	24,4	4,6	110
-	100	22,4	4,5	160
100	60	37,4	9	150

Вклад в увеличение температуры стеклования могут вносить атомы фосфора в фосфазеном цикле. С увеличением содержания модификатора в отвержденных композициях температура стеклования возрастает за счет повышения плотности сшивки композиции [5].

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать вывод о перспективности использования фосфазенсодержащей эпоксидной смолы в качестве модификатора связующих, в частности, на основе эпоксидиановых смол, с целью увеличения механической прочности и жесткости полимерных композиций, а также ее теплостойкости. При модификации эпоксидной смолы ЭФФ в количестве 60 масс. ч. установлен рост температуры стеклования на 36% и ударной вязкости на 96% по сравнению с исходной смолой ЭД-20.

Список литературы

1. Исследование влияния аминных отвердителей Бензамин Н и Бензам АБА для эпоксидных смол на прочностные свойства стеклопластиковых стержней / Туисов А.Г., Белоусов А.М., Мамашев Р.Г., Ефанова Т.В. // Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 4. С. 95 - 97.
2. Петров В.Г., Винокуров Ю.В., Зиновьева Е.Г. Исследование клеевых и полимерных составов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 с использованием Бензама АБА в качестве отвердителя // Вестник Чувашского университета. 2005. № 2. С. 27 - 32.
3. Особенности отверждения эпоксифенольной смолы ароматическими аминами / Нгуен Л. Х. [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 10. С. 35 - 37.
4. Methacrylate-containing phosphazene oligomers / Sirotin I.S. [et al.] // Polymer Science, Series B. 2022. Vol. 64. P. 109 -116.
5. Константинова А. О., Юдаев П. А., Чистяков Е. М. Эпоксидные смолы, модифицированные аминофосфазенами // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 6. С. 45 - 47.

УДК 678.21.23.67:66.063.6

Чижменко М.О., Нестерова А.Г.

Влияние пропеллентов и функциональных добавок на коагуляцию водных дисперсий, упакованных в аэрозольный баллон

Чижменко Мария Олеговна – аспирант 4 года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, m_chizhmenko@mail.ru;

Нестерова Алевтина Германовна – к. х. н., доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В настоящей работе рассмотрено влияние различных видов пропеллентов на процесс коагуляции трёх типов водных дисперсий: стирол-акриловой, акриловой, полиуретановой. Изучено влияние добавок изопропилового спирта и метилового эфира дипропиленгликоля на стабильность системы, находящейся под действием данных пропеллентов в аэрозольном баллоне. Выявлено влияние повышенного содержания пропеллентов на стабильность выше указанных систем. Определен тип дисперсии, пропеллент, добавка, проявляющие максимальную стабильность системы во времени без коагуляции внутри аэрозольного баллона.

Ключевые слова: пропеллент, аэрозольный баллон, коагуляция, лакокрасочные материалы.

The influence of propellants and functional additives on the coagulation of aqueous dispersions packaged in an aerosol can

Chizhmenko M.O., Nesterova A.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of various types of propellants on the coagulation process of three types of aqueous dispersions is considered: styrene-acrylic, acrylic, polyurethane. The effect of additives of isopropyl alcohol and methyl ether of dipropylene glycol on the stability of the system under the action of these propellants in an aerosol container has been studied. The influence of increased propellant content on the stability of the above-mentioned systems has been revealed. The type of dispersion, propellant, and additive that exhibit maximum stability of the system over time without coagulation inside an aerosol container has been determined.

Key words: propellant, aerosol can, coagulation, paint and varnish materials.

Введение

В современном мире наблюдается ежегодный рост объёмов потребления и продаж лакокрасочных материалов (ЛКМ) в аэрозольной упаковке. К основным достоинствам аэрозольных красок относят удобство и экономичность использования, благодаря чему они стали неотъемлемой частью современной жизни.

Как и другие жидкие лакокрасочные материалы, аэрозольные делятся на две большие группы: органорастворимые и водно-дисперсионные материалы. Органорастворимые ЛКМ в аэрозольной упаковке созданы на органической основе с использованием таких растворителей как метилацетат, орто-ксилол, изопропиловый спирт, бутанол, бутилацетат и т.д. (летучими органическими соединениями – ЛОС), которые при испарении оказывают негативное влияние на экологию и здоровье человека [1].

Организации по защите окружающей среды борются за уменьшение ЛОС в лакокрасочных материалах и мотивируют разработчиков красок снижать их содержание в лакокрасочных композициях. В настоящее время производители лакокрасочных материалов стремятся выпускать более экологичные краски, уменьшая содержание ЛОС в составах, и всё больше обращают внимание на водно-дисперсионные краски, в которых растворителем является вода. Такая тенденция

наблюдается и на рынке ЛКМ в аэрозольной упаковке [2].

Анализ мирового рынка лакокрасочных материалов в аэрозольной упаковке позволяет сделать вывод о значительном преобладании доли указанных материалов на органической основе над водно-дисперсионными материалами [3]. На российском рынке представлен весьма ограниченный ассортимент аэрозольных ЛКМ на водной основе, при этом названные материалы отечественного производства отсутствуют [4].

Водно-дисперсионная краска в аэрозольной упаковке не распространена в мире и вообще не производится в нашей стране по нескольким причинам [5]. И основная из них – проблема упаковки водно-дисперсионной краски в аэрозольный баллон, а именно – наличие пропеллента. Пропеллент способствует коагуляции водной дисперсии. Краска «сворачивается» внутри аэрозольного баллона. Необходимо очень тщательно подбирать вид и количество пропеллента и совмещать его с водной дисперсией.

Ввиду отсутствия на российском рынке качественных доступных экологически полноценных материалов в аэрозольной упаковке встает вопрос о создании отечественной технологии получения водно-дисперсионных аэрозольных материалов. И первым делом необходимо решить главную проблему – определить пару: дисперсия и пропеллент, который

бы не подвергал коагуляции водную дисперсию, обеспечивающую пленкообразование для создания итогового лакокрасочного покрытия.

Целью работы являлось изучение влияния пропеллентов и функциональных добавок на водные дисперсии и выбор максимально стабильной, не коагулирующей системы (вода-водная дисперсия-функциональная добавка) во времени, которая бы являлась базой для создания дальнейших водно-дисперсионных лакокрасочных материалов в аэрозольной упаковке с заданными свойствами.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны три водные дисперсии отечественного производства:

homasyl 107 – водная дисперсия сополимера эфиров акриловых кислот, не содержащая пластификаторов, стабилизированная анионными ПАВ. Рекомендуются для высококачественных ЛКМ, применяемых для внутренних и наружных работ: составы с повышенными требованиями к экологичности применения и эксплуатации. Производство ООО «Хома» Нижегородская обл., г. Дзержинск [6].

Акрилан 101 – водная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов. Акрилан 101 – продукт универсального применения. Рекомендуются для изготовления водно-дисперсионных красок для наружных и внутренних работ. Производство ООО «Акрилан», Владимирская обл., г. Владимир [7].

Аквапол 21 – полиуретановая водная дисперсия. Рекомендуются для использования в качестве компонента водно-дисперсионных лакокрасочных материалов. Производство ООО «Макромер», Владимирская обл., г. Владимир [8].

Были использованы пять видов пропеллентов: пропан-бутан высокого давления, пропан-бутан низкого давления, диметиловый эфир (ДМЭ), углекислый газ, азот [9].

Были проведены эксперименты по совместимости выбранных водных дисперсий с указанными пропеллентами.

I эксперимент

Рецептура активной части: 50% масс. водной дисперсии, 50 % масс. дистиллированной воды.

1 вариант загрузки в баллон: 73 г активной части + 27 г пропеллента (73/27 % масс.)

Проведенные ранее исследования показали, что введение до 27 % масс. пропеллента ДМЭ в состав композиции позволяет получить стабильный материал, система не коагулирует и ЛКМ в аэрозоле ведёт себя стабильно в течение нескольких лет. При введении более 27% масс. ДМЭ в состав того же ЛКМ наблюдается снижение стабильности системы, ЛКМ коагулирует быстрее.

2 вариант загрузки в баллон: 50 г активной части + 50 г пропеллента (50/50 % масс.). Задача работы по

второму варианту – выяснить, будет ли выдерживать система увеличенное содержание пропеллента и увеличенное давление внутри аэрозольного баллона.

Методика эксперимента. По рецептуре изготавливалось необходимое количество активной части. Измерялась вязкость активной части на вискозиметре ВЗ 246 №4 (ГОСТ 8420-74). В жестяной баллон закладывался металлический шар, загружалась отфильтрованная через фильтр 50 мкм активная часть, затем – устанавливался клапан, клапан завальцовывался (укреплялся). Затем загружался пропеллент в количестве согласно таблице 1. Далее баллон выстаивался 4 часа, манометром измерялось давление в баллоне, на клапан надевалась распылительная головка и производился выбрызг состава.

Для всех вариантов опытов, представленных в таблицах 1-3 использовались следующие виды комплектующих: жестяной баллон с внутренней лакировкой объёмом 210 мл, клапан majesty MSC 007, распылительная головка majesty PM-AE08-60 (фиолетовая форсунка), металлический шар D-8.

Контроль процесса осуществляли визуально, по выходу состава из баллона. Если состав выходит из баллона со сгустками или выход отсутствует и вскрытие баллона показывает свернувшуюся внутри массу, следовательно, происходит коагуляция и система сворачивается под действием пропеллента.

II эксперимент

С целью изучения возможностей повышения стабильности системы активная часть - пропеллент было изучено влияние добавки изопропилового спирта на указанное свойство. Для совмещения пропеллента и водной дисперсии и возможного предотвращения коагуляции в рецептуру активной части было введено 25 % масс. изопропилового спирта.

Рецептура активной части: 50% масс. дисперсии, 25% масс. изопропилового спирта, 25 % масс. дистиллированной воды. Результаты эксперимента II приведены в таблице 2.

III эксперимент

Для совмещения пропеллента и водной дисперсии и возможного предотвращения коагуляции, а также снижения содержания изопропилового спирта в рецептуру активной части была введена смесь изопропилового спирта и Dowanol DPM [11].

Рецептура активной части: 50% масс. дисперсии, 17 % масс. смеси Дованола DPM (метиловый эфир дипропиленгликоля) с изопропиловым спиртом (50/50 масс. %), 33 % масс. дистиллированной воды. Результаты эксперимента III приведены в таблице 3. Составы с положительным результатом в таблицах находятся на выдержке 3 месяца на 14.04.24 г.

Таблица 1. Результаты эксперимента I

Название водной дисперсии/ Вид пропеллента	Акрилан 101	homacryl 107	Аквапол 21
Вязкость акт. части по В3246 №4 ГОСТ 8420-74, сек	14	15	13
Пропан-бутан выс. давления ↑ (73/27 % масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,6	5,7	5,5
Пропан-бутан выс. давления ↑ (50/50 % масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	6,1	6,2	6,0
Пропан-бутан низк. давления ↓ (73/27 % масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,1	4,2	4,0
Пропан-бутан низк. давления ↓ (50/50 % масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,5	4,6	4,4
ДМЭ (73/27 % масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,3	4,5	4,4
ДМЭ (50/50 % масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,5	4,7	4,6
Азот N ₂ ↑(1 грамм)	+	+	+
давление, бар	6,4	6,6	6,2
Азот N ₂ ↑ (2 грамма) !!! вздувается/баллон не выдерживает давления	коагуляция !!!	+	+
давление, бар	6,8	7,2	7
Углекислый газ CO ₂ ↑(2 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,5	5,7	5,4
Углекислый газ CO ₂ ↑ (4 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	6	6,2	5,8

Таблица 2. Результаты эксперимента II

Название водной дисперсии/ Вид пропеллента	Акрилан 101	homacryl 107	Аквапол 21
Вязкость акт. части по В3246 №4 ГОСТ 8420-74, сек	13	13	12
Пропан-бутан выс. давления ↑ (73/27% масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,4	5,5	5,3
Пропан-бутан выс. давления ↑ (50/50% масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,9	6,0	5,8
Пропан-бутан низк. давления ↓ (73/27% масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	3,9	4,0	3,8
Пропан-бутан низк. давления ↓ (50/50% масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,3	4,4	4,2
ДМЭ (73/27% масс.) 1 вар.	+	+	+
давление, бар	4,3	4,5	4,4
ДМЭ (50/50% масс.) 2 вар.	коагуляция	+	+
давление, бар	4,3	4,5	4,4
Азот N ₂ ↑(1 грамм)	+	+	+
давление, бар	6,1	6,5	6,1
Азот N ₂ ↑ (2 грамма) !!! баллон не выдерживает давления	коагуляция !!!	+	+
давление, бар	6,7	7,1	6,9
Углекислый газ CO ₂ ↑(2 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,2	5,5	5,2
Углекислый газ CO ₂ ↑ (4 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,8	6,0	5,6

В процессе работы было выяснено, что пропан-бутан и высокого, и низкого давления способствуют коагуляции данных дисперсий и не могут быть использованы в качестве пропеллента для лакокрасочных материалов в аэрозольной упаковке на водной основе. Аналогичный результат показал и углекислый газ. Диметиловый эфир (ДМЭ) может быть использован при введении в состав изопропилового спирта в системах с дисперсиями homacryl 107 и Аквапол 21. Ещё большую

стабильность система проявляет с совместным использованием изопропилового спирта и Dowanol DPM. В этом случае исследуемые дисперсии не коагулируют. Под действием азота коагуляции не наблюдается во всех вариантах, за исключением варианта с использованием Акрилан 101 в сочетании с повышенным содержанием азота. Системы с положительным результатом (в таблицах со знаком +) на момент проведения испытаний (в течение 3-х месяцев) определены как наиболее стабильные.

Таблица 3. Результаты эксперимента III

Название водной дисперсии / Вид пропеллента	Акрилан 101	homacryl 107	Аквапол 21
Вязкость акт. части по В3246 №4 ГОСТ 8420-74, сек	12	12	11
Пропан-бутан выс. давления ↑ (73/27 % масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,1	5,4	5,2
Пропан-бутан выс. давления ↑ (50/50 % масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,8	5,9	5,7
Пропан-бутан низк. давления ↓ (73/27 % масс.) 1 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	3,8	3,9	3,7
Пропан-бутан низк. давления ↓ (50/50 % масс.) 2 вар.	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	4,2	4,3	4,1
ДМЭ (73/27% масс.) 1 вар.	+	+	+
давление, бар	4,2	4,4	4,3
ДМЭ (50/50% масс.) 2 вар.	+	+	+
давление, бар	4,2	4,4	4,3
Азот N ₂ ↑ (1 грамм)	+	+	+
давление, бар	6,0	6,4	6,0
Азот N ₂ ↑ (2 грамма) !!! баллон не выдерживает давления	коагуляция !!!	+	+
давление, бар	6,6	7,0	6,8
Углекислый газ CO ₂ ↑ (2 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,1	5,4	5,1
Углекислый газ CO ₂ ↑ (4 грамма)	коагуляция	коагуляция	коагуляция
давление, бар	5,7	5,9	5,5

В процессе работы было изучено влияние пропеллентов и функциональных добавок на коагуляцию водных дисперсий, упакованных в аэрозольный баллон.

Заключение

Из рассмотренных вариантов были выбраны наиболее стабильные системы для дальнейшего создания рецептуры доступных экологически полноценных лакокрасочных материалов на водной основе в аэрозольной упаковке.

Сделан первый шаг к созданию отечественной технологии получения водно-дисперсионных аэрозольных материалов.

Список литературы

1. Meredith Swinehart Remodeling 101: All You Need to Know About VOCs in Paint [Электронный ресурс] // Remodelista Journal. 2015. URL: <https://www remodelista.com/posts/remodeling-101-everything-you-need-to-know-about-vocs-in-paint/> (дата обращения 14.04.2024).
2. Development and optimization of waterbased paint formula in order to reduce VOCs emissions / A. I. Simion [et al.] // Environmental Engineering and Management Journal. 2015. Vol. 14. №2. PP. 277-288.
3. Aima Zaheer. 16 Biggest Paint Companies in the World [Электронный ресурс] // Insider Monkey. URL: <https://www.insidermonkey.com/blog/16-biggest-paint-companies-in-the-world-1117833/> (дата обращения 24.03.2024)
4. Анализ рынка аэрозольных красок в России. Аналитический отчет [Электронный ресурс] //

Discovery Research Group. 2019. URL: https://drgroup.ru/components/com_jshopping/files/demo_products/Demo.2639.PDF (дата обращения 28.03.2024).

5. Производство и рынок аэрозольных красок в России [Электронный ресурс] // Нефтегазовый портал Neft-product.ru. 2023. URL: <https://www.neft-product.ru/trade/proizvodstvo-i-rynok-aerozolnyh-krasok-v-rossii-32179> (дата обращения 28.03.2024).

6. Homacryl 107 [Электронный ресурс] // Компания Хома. URL: https://homa.ru/catalog/dispersion/dispersion_for_lkm/for_universal_dispersion/homacryl-107/?sphrase_id=41246 (дата обращения 14.04.2024).

7. Акрилан 101 [Электронный ресурс] // Акрилан. URL: <http://www.dispersions.ru/products/lakokrasochnyematerialy/37/> (дата обращения 14.04.2024).

8. Аквапол 21 [Электронный ресурс] // Макромер. URL: <https://macromer.ru/stroitelstvo-i-mashinostroenie/inekczionnye-sostavy/povyshenie-zhizni/tproduct/695091463-180826328071-akvapal-10-11-12-15-21-22> (дата обращения 14.04.2024).

9. Пропелленты в аэрозолях [Электронный ресурс] // Французский торговый дом. URL: <https://aerosolparts.ru/publication/article/propellenty-v-aerozolyakh/> (дата обращения 14.04.2024).

10. Хайлен Вернфрид. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / Вернфрид Хайлен; пер. с англ. [А.А. Корда]. – Москва: Пэйн-Медиа, 2011. 176 с.

УДК 678.019.35-488:629.733

Щепелев А.А., Бородин Е.К., Чалая Н.М., Каракашьян З.З., Мараховский К.М., Цапенко И.Н.

Исследование газопроницаемости термостойких плёнок для воздухоплавательной техники

Щепелев Антон Алексеевич – студент магистратуры группы МП-21 кафедры технологии переработки пластмасс, shchepelev_00@mail.ru;

Бородин Егор Константинович – студент группы ТМ-40 кафедры технологии переработки пластмасс;

Чалая Наталья Михайловна - к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Каракашьян Заре Завенович – зав. отделом комбинированных плёночных материалов;

Мараховский Константин Маркович – к.т.н., зав. лабораторией испытаний материалов;

Цапенко Игорь Николаевич – генеральный директор;

АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик».

Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом 20.

Представлены результаты исследования газопроницаемости термостойких плёнок из полифениленсульфида, полисульфона, фторопласта, полиимида и полиэтилентерефталата разной толщины. Исследованы коэффициенты и скорости газопроницаемости представленных плёнок по отношению к газообразному гелию. Показано, что толщина плёнки существенно влияет на газопроницаемость материала по отношению к исследуемому газу. Коэффициент газопроницаемости зависит в большей степени от химического строения молекулярной цепи материала.

Ключевые слова: плёнки, фторопласт, полифениленсульфид, полисульфон, полиимид, газопроницаемость.

Study of gas permeability of temperature resistant films for aeronautical engineeringShchepelev A.A.¹, Borodin E.K.¹, Chalaya N.M.¹, Karakashyan Z.Z.², Marakhovsky K.M.², Tsapenko I.N.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russian Federation

The results of a study of the gas permeability of heat-resistant films made of polyphenylene sulfide, polysulfone, fluoroplastic, polyimide and polyethylene terephthalate are presented at different thicknesses. The gas permeability coefficients and the gas permeability rate of gas permeability of the studied films with respect to gaseous helium are investigated. It is shown that the thickness of the film significantly affects the gas permeability of the material in relation to the gas under study. The gas permeability coefficient depends mostly on the chemical structure of the molecular chain of the material.

Keywords: films, fluoroplastic, polyphenylene sulfide, polysulfone, polyimide, gas permeability

Введение

Газопроницаемость – сложный процесс массопереноса через сплошную полимерную мембрану. Движущей силой служат разности давления или концентрации [1]. Одним из преимуществ полимеров и отличительной особенностью от металлов и стекла, является то, что они могут быть избирательно проницаемы к газам и парам, что позволяет значительно увеличить гибкость при использовании в различных отраслях. Показатель газопроницаемости имеет высокое значение в большом количестве отраслей, начиная от упаковочных изделий, заканчивая высокотехнологичными и уникальными многослойными тканеплёночными материалами для аэростатной техники авиакосмической промышленности.

В настоящее время перед производителями плёночных материалов стоит задача создания такого материала, свойства которого невозможно получить с помощью одного полимера. Для удовлетворения потребностей заказчиков, данная задача может быть решена двумя путями: создание многослойных плёночных материалов (МПМ) или использование не полимерных функциональных слоёв или наполнителей

(металлическая фольга или напыление, бумага, ткань и т.д.). Данные материалы называют комбинированными плёночными материалами (КПМ) [2].

В процессе развития полимерной промышленности стали доступны плёнки из уникальных полимеров промышленного уровня качества. Их отличительной особенностью является повышенная температура эксплуатации. Так же большой интерес представляет их химическая стойкость и устойчивость к радиационному излучению [3].

В настоящее время испытания на газопроницаемость не в полной мере проводятся России из-за чего данные исследования представляют большой научно-практический интерес. При этом испытания газопроницаемости по отношению к гелию необходимы в авиакосмической технике.

В связи с этим задачей данного исследования является изучение газопроницаемости полимерных плёнок с повышенной термостойкостью.

Объекты и методы исследования

В представленной работе в качестве объектов исследования использовали:

- плёнки из полифениленсульфида (ПФС) – марки LitefilmP толщиной 125 мкм;

- плёнки из полисульфона (ПСУ) – опытная партия, полученная в АО «Институт пластмасс имени ГС. Петрова» толщиной 30 мкм;

- плёнки из фторопласта Ф-2М – опытные образцы, полученные АО «МИПП-НПО «Пластик» толщиной 10 и 25 мкм;

- плёнки из фторопласта Ф-40, изготовленные ГИПХ по ТУ 22.21.30-010-04806898-201;

- плёнки из фторопласта Ф-4МБ-Б марки Nevaflon – плёнки изготовленные ГИПХ по ТУ 22.21.30-010-04806898-2019. Толщина плёнок варьируется от 25 до 100 мкм;

- плёнки на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ) изготовленные по ГОСТ 24234-80 марки КЭ. Толщина плёнки от 3 мкм до 50 мкм;

- плёнки на основе полиимида (ПИ) ТУ-6-19-121-85. Толщина плёнок от 12 мкм до 100 мкм;

- газ для изучения газопроницаемости – гелий.

Образцы для исследования вырезали из плёнок круглой формы площадью 28,27 см².

Для каждого замера было сделано по три образца для усреднения результатов.

Из литературных данных известно [1], что газопроницаемость полимеров зависит от их химической природы и структуры, величины атома газа и температуры окружающей среды. Существенное значение для газопроницаемости имеет микроструктура полимера, определяемая формой, строением, пространственным расположением и взаимодействием цепных молекул. Введение полярных групп в молекулы полимеров, высокая симметрия молекул, линейная конфигурация и разветвленность цепных молекул, отсутствие двойных связей в основной цепи молекулы способствуют уменьшению коэффициенту газопроницаемости.

В случае однородных и не имеющих пор полимерных материалов процесс обусловлен диффузионной газопроницаемостью, которая представляется последовательно протекающими процессами растворения газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимере и выделения частиц газа с обратной стороны [1].

Поэтому для проведения испытаний была выбрана установка VAC-VBS LabthinkInstruments методом разного давления (0,5 МПа) по ISO 15105-1.

Схема испытательной установки VAC-VBS LabthinkInstruments представлена на рисунке 1.

Экспериментальная часть

В данном исследовании были определены скорости газопроницаемости и коэффициенты газопроницаемости различных плёнок. А также представлены зависимости скорости и коэффициенты газопроницаемости плёнок от толщины.

Скорость газопроницаемости изменяется по степенному закону (рис. 2), который имеет общий вид:

$$v = A\delta^{-n} (1),$$

где A и n – константы, зависящие от химического строения полимерной цепи; δ – толщина плёнки.

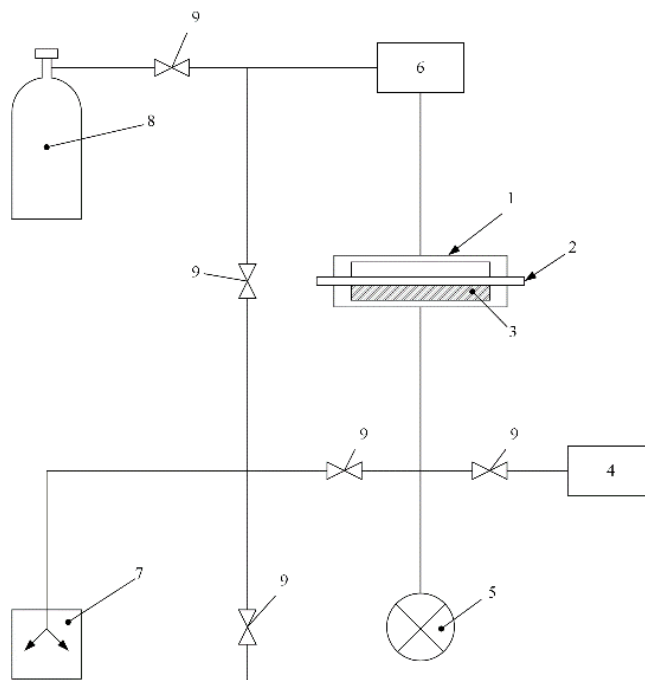


Рис. 1. Схема устройства для измерения скорости передачи газа: 1 - диффузионная ячейка; 2 - образец; 3 - фильтровальная бумага; 4 - расходомер; 5 - датчик давления; 6 - газовый питатель; 7 - вакуумный насос; 8 - источник газа; 9 - запорный вентиль

Коэффициент газопроницаемости показывает объем газа, прошедшего через единицу площади полимерного материала, толщина которого равна единице толщины в единицу времени при разнице парциального давления между двумя сторонами полимерного материала, равной единице давления. Значение коэффициента газопроницаемости существенно зависит также от свойств диффундирующих в полимер газов. Растворимость газов в полимерах увеличивается с ростом критической температуры газа. На значения коэффициента диффузии влияют молярная масса, объем, форма, а также химическая природа (полярность и неопределенность) диффундирующих молекул газа.

На рисунке 2 представлена зависимость скорости газопроницаемости плёнок из различных полимеров от толщины, а на рисунке 3 – диаграмма коэффициентов газопроницаемости исследованных плёнок из термостойких полимерных материалов.

Благодаря полученным данным можно определить оптимальную толщину плёнок с требуемой газопроницаемостью, что важно в воздухоплавательных конструкциях и космических аппаратах. Так для плёнок из ПИ можно считать оптимальной толщину 40-50 мкм, для ПЭТ плёнок толщина составляет 12-20 мкм, а для плёнок из Ф-40 толщина может достигнуть 100 мкм. Такие плёнки имеют хорошие барьерные свойства. Учитывая большую плотность и высокую газопроницаемость плёнки из Ф-40 и Ф-4МБ-Б не могут быть использованы в качестве газодержащего слоя в композиционных материалах для авиакосмических

аппаратов. Однако, данные материалы могут быть использованы в качестве внешнего тонкого слоя, обладающего хорошей химстойкости и высокой термостойкости.

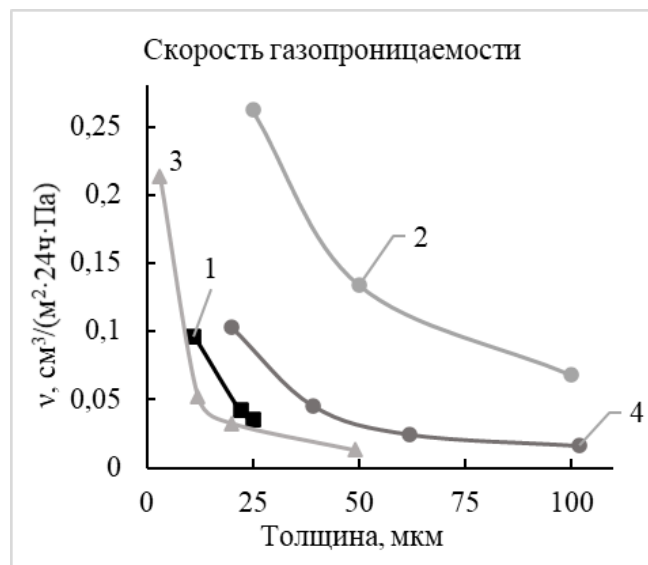


Рис. 2. Зависимость скоростей газопроницаемости плёнок из различных полимеров от толщины:
1 – Ф-2М; 2 – Ф-40; 3 – ПЭТ; 4 – ПИ

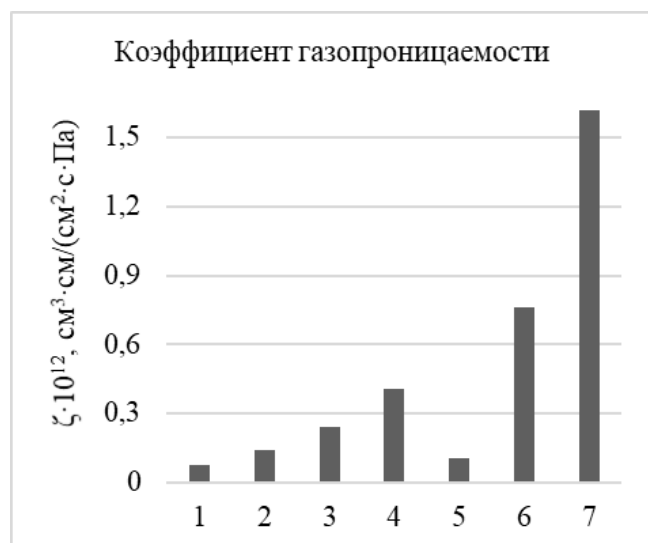


Рис. 3. Диаграмма коэффициента газопроницаемости различных плёнок:
1 – ПЭТ; 2 – ПФС; 3 – ПИ; 4 – ПФС; 5 – Ф-2М; 6 – Ф-40; 7 – Ф-4МБ-Б

Из диаграммы видно (рис. 3), что достаточно высоким коэффициентом газопроницаемости обладают плёнки из Ф-4МБ-Б, в то время как обладая той же химстойкостью, но лучшими барьерными (на 53% меньше относительно Ф-4МБ-Б) свойствами, обладают плёнки из Ф-40. Особое внимание обращают на себя плёнки из ПИ, Ф-2М и ПФС. Эти плёнки обладают следующими барьерными характеристиками:

Плёнки из ПФС – толщина 125 мкм, скорость газопроницаемости $9,4 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot \text{Па})$,

коэффициент газопроницаемости $1,392 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Плёнки из ПИ – толщина 20 мкм, скорость газопроницаемости $103 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot \text{Па})$, коэффициент газопроницаемости $2,383 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Плёнки из Ф-2М – толщина 25 мкм, скорость газопроницаемости $35 \cdot 10^{-3}$ $\text{см}^3/(\text{м}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot \text{Па})$, коэффициент газопроницаемости $1,018 \cdot 10^{-13}$ $\text{см}^3 \cdot \text{см}/(\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$.

Показывая хорошие барьерные свойства (рис. 3 и рис. 4), данные материалы также обладают необходимыми свойствами для применения их в воздухоплавательной технике (повышенные термостойкость и химстойкость) [2]. Это является ключевым фактором в выборе термостойких плёнок для дальнейших исследований.

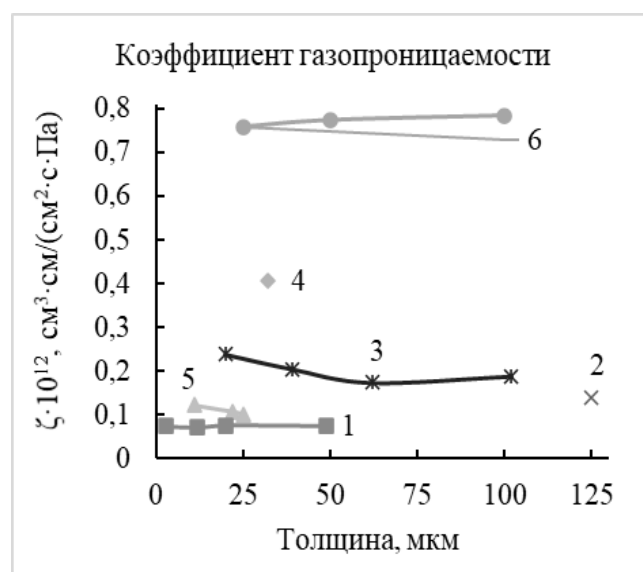


Рис. 4. Сравнение коэффициентов газопроницаемости плёнок из различных полимеров при разных толщинах:
1 – ПЭТ; 2 – ПФС; 3 – ПИ; 4 – ПФС; 5 – Ф-2М; 6 – Ф-40

Из представленных данных видно, что коэффициент газопроницаемости практически не меняется с изменением толщины плёнки. Это даёт возможность приближённо оценивать между собой плёнки различных материалов даже с разной толщиной. Так, широко распространённая ПЭТ плёнка имеет коэффициент газопроницаемости $7,43 \cdot 10^{-14}$, ПИ плёнка $2,02 \cdot 10^{-13}$, что в 2,7 раза выше, чем у ПЭТ, но в 3,8 меньше чем у плёнок из Ф-40, коэффициент газопроницаемости которой равен $7,72 \cdot 10^{-13}$. Наиболее близким по характеристикам к ПЭТ плёнкам оказались плёнки из Ф-2М с коэффициентом газопроницаемости $1,11 \cdot 10^{-13}$, что в 1,5 раза выше чем у ПЭТ плёнок.

Данная закономерность может быть объяснена тем, что для получения всё меньших толщин необходимо больше ориентировать плёнку в процессе экструзии, что в свою очередь ведёт к изменению структуры самого материала, но не в той степени, чтобы значительно повлиять на величину коэффициента газопроницаемости.

Заключение

Таким образом, исследование газопроницаемости плёнок различной толщины показало, что толщина плёнок существенно влияет на величину скорости газопроницаемости. Для плёнок из ПИ оптимальной толщиной является 40-50 мкм, для ПЭТ плёнок оптимальная толщина составляет 12-20 мкм, а для плёнок из Ф-40 величина толщины может быть 100 мкм.

В свою очередь изменения в химическом строении плёнок в большей степени влияет на коэффициент газопроницаемости. На основании результатов исследований следует, что критерием сравнения между собой одинаковых плёнок одновременно различной толщины и химического строения может служить коэффициент газопроницаемости.

Из испытанных плёнок в качестве барьерного слоя следует выбрать плёнки из ПФС, плёнки из ПИ, плёнки из Ф-2М и плёнки из ПЭТ. Данные материалы обладают одновременно низкой газопроницаемостью и высокой термостойкостью, что представляют интерес для дальнейшей разработки материалов для авиакосмической техники.

Список литературы

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов, М.: Химия, 1974. 272 с.
2. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе EVON / Р.Р. Гараев, С.Ю. Софьина, Р.М. Гарипов О.В. Стоянов // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 155-158.
3. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
4. Иваненко Т.А., Каракашьян З.З. Комбинируем свойства полимерных плёнок // Пластикс. 2007. № 6. С. 73-79.
5. Таланов А.В. Все о воздушных шарах, Москва, «Астрель», 2002. 269 с.
6. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе полиамида / Н.А. Темникова, А.А. Слесарева, Р.М. Гарипов, О.В. Стоянов // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 66-69.
7. Влияние толщины барьерного слоя на газопроницаемость и физико-механические характеристики многослойных полимерных пленочных материалов / А.И. Загидуллин [и др.] // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 16. С. 176-180.

УДК 691.175

Тарасова Н.П., Соболев П.С., Занин А.А., Киракосян Д.В., Кривобородов Е.Г.

Обратная вулканизация серы с лимоненом под действием пучка ускоренных электронов

Тарасова Наталия Павловна – д.х.н., профессор, член-корр. РАН, зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Соболев Павел Сергеевич – старший преподаватель кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Занин Алексей Андреевич – к.х.н., доцент, доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»

Киракосян Диана Валерьевна – аспирант кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития», kirakosyan.diana2015@yandex.ru

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., доцент кафедры ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.*В статье рассмотрены результаты синтеза обратновулканизованного серосодержащего полимера, сшитого молекулами лимонена с помощью электронного ускорителя. На основании данных масс-спектрометрии с лазерной ионизацией предложена структура полученного высокомолекулярного соединения. Показано образование серосодержащих последовательных фрагментов при наличии органической компоненты.**Ключевые слова: обратная вулканизация, электронный ускоритель, серосодержащие полимеры, элементная сера, масс-спектрометрия.***Inverse vulcanization of sulfur with limonene under the action of an accelerated electron beam**Tarasova N.P.¹, Sobolev P.S.¹, Zanin A.A.¹, Kirakosyan D.V.¹, Krivoborodov E.G.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The article discusses the results of the synthesis of a reverse vulcanized sulfur-containing polymer crosslinked with limonene molecules using an electronic accelerator. The data of mass spectrometry with laser ionization of the structure of the resulting high-molecular compound are presented. The formation of sulfur-containing sequential fragments in the presence of an organic component is shown.**Key words: inverse vulcanization, electron-beam accelerator, sulfur-containing polymers, elemental sulfur, mass spectrometry.***Введение**

Элементная сера, образующаяся в значительном количестве в процессе нефтепереработки, является ценным сырьем, потенциал использования которого до настоящего времени реализован не полностью. Главное препятствие на пути вовлечения элементной серы в технологические процессы обусловлено необходимостью значительных затрат энергии на активацию кольца S₈ [1]. В последнее время значительное внимание уделяется реакциям обратной вулканизации - процессу сополимеризации без растворителей, при котором образуются высокомолекулярные соединения, содержащие линейные полисульфидные цепи, сшитые в трехмерную пространственную структуру с помощью диенов или иных органических соединений [2-5]. Эти полимеры обладают рядом перспективных свойств для таких сфер инженерии, как запасание энергии (в первую очередь, литий- или натрий-серные аккумуляторы), технологии улавливание ртути и иных тяжелых металлов, инфракрасная оптика [6-14]. В основе процесса обратной вулканизации лежит перевод серы в бирадикальную форму, путем её нагрева выше 430 К, что требует определенных энергетических затрат [15, 16]. По этой причине перспективным направлением является поиск путей модернизации данной технологии, один из которых - использование излучения высоких энергий на первой стадии синтеза серосодержащих полимеров с подбором органического сшивающего

агента для задания эксплуатационных свойств конечного продукта.

В современных условиях непрекращающегося роста потребления энергетических ресурсов актуальным вопросом химической технологии является поиск альтернативных источников сообщения энергии для инициации реакционных процессов, к примеру, радикальной полимеризации. Одной из возможных альтернатив является использование электронных ускорителей в технологии синтеза высокомолекулярных соединений, осуществляемых в ходе радикально-цепного процесса [17].

На кафедре ЮНЕСКО "Зеленая химия для устойчивого развития" РХТУ им. Д. И. Менделеева в настоящее время продолжают исследования полимеризации неорганических мономеров под действием пучка ускоренных электронов. Определенные успехи достигнуты в части проведения конверсии белого фосфора в полимерную форму (красный фосфор) с использованием электронного ускорителя [18, 19].

В данной работе впервые рассмотрены результаты протекания процесса обратной вулканизации серы с лимоненом под действием излучения высоких энергий на примере ускоренных электронов.

Экспериментальная часть

В целях описания процесса обратной вулканизации серы с лимоненом, протекающего под действием высокоэнергетического излучения, были сопоставлены

результаты масс-спектрометрии с лазерной ионизацией образцов обратновулканизованных полимеров, полученных традиционным путём с помощью термического воздействия, с таковыми для полимеров, полученных при использовании электронного ускорителя «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70.

1) Синтез обратновулканизованного полимера серы с лимоненом при помощи температурного воздействия: на плитке при температуре 120-140 °С расплавляли 4 г порошка молотой элементной серы (ХЧ, «Реахим»),. Далее к уже расплавленной сере добавляли в пропорции 4:1 D-лимонен (Sigma Aldrich) с последующим перемешиванием на магнитной мешалке на парафиновой бане с нагревом при температуре 165-170 °С в течение 30-35 мин. Далее полученный материал медленно охлаждали при комнатной температуре, затем растворяли в CHCl_3 и передавали на анализ.

2) Синтез обратновулканизованного полимера серы с лимоненом с использованием электронного ускорителя: в ПЭТ-пробирку объемом 15 мл вносили 4 г перекристаллизованной серы и добавляли в пропорции

4:1 лимонен. Далее пробирку герметично закатывали и облучали пучком ускоренных электронов на ускорителе «Электроника» УЭЛВ-10-10-С-70 (с магнетроном МИ-470) при энергии пучка $E=7$ МэВ до поглощенной дозы $D=170$ кГр.

Идентификацию структуры образцов полученных полимеров осуществляли методом масс-спектрометрии с лазерной ионизацией, хорошо зарекомендовавшим себя в предыдущих исследованиях [20, 21].

Масс-спектрометрию с лазерной ионизацией проводили в Институте биомедицинской химии им. В. Н. Ореховича РАН (масс-спектрометр Ultraflex II (Bruker, Германия)) в положительных ионах в рефлекторном режиме с ускоряющим напряжением 25 кВ, $\lambda = 355$ нм, десорбция осуществлялась Nd:YAG лазером.

Для получения масс-спектра исходной элементной серы был использован концентрированный раствор серы в бензоле. На рис.1 представлены масс-спектры образцов полученных полимерных соединений и исходной элементной серы.

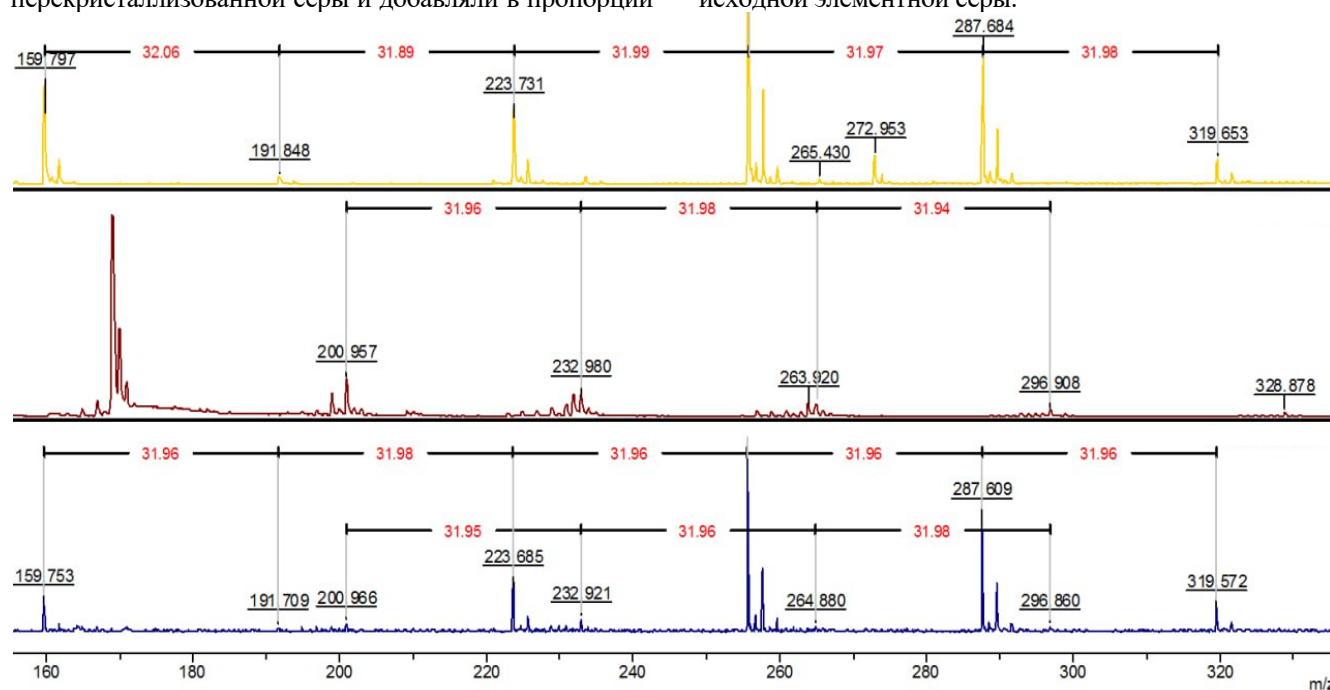


Рис.1. Масс-спектры элементной серы (верх), обратновулканизованного полимера серы с лимоненом, синтезированного методом термического воздействия (середина), обратновулканизованного полимера серы с лимоненом, синтезированного под воздействием пучка ускоренных электронов (низ) в области 160 – 330 m/z.

Результаты масс-спектрометрии с лазерной ионизацией позволяют заключить, что полученный с использованием электронного ускорителя образец содержит полисульфидную компоненту, отраженную на спектре последовательностью интенсивных сигналов с дельтой 32 (рис. 1, низ), в которой m/z сигналов в точности совпадает с расчётными для фрагментов S_5 (159,75 Да) – S_{10} (319,57 Да). Аналогичная последовательность слабоинтенсивных сигналов относится к полимерным серосодержащим фрагментам образца с включением молекулы лимонена, о чём свидетельствует полное совпадение сигнатуры низкоинтенсивной составляющей спектра с высокоинтенсивной в спектре образца полимера, полученного методом обратной вулканизации при

термическом воздействии (рис. 1, середина). Сигнал 232,92 Да можно идентифицировать как протонированный фрагмент молекулы лимонена с тремя атомами серы $[\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{S}_3]\text{H}^+$. Высокоинтенсивные сигналы, относящиеся к полисульфидной компоненте, вероятно, присутствуют в спектре благодаря гетеролизу основных сшитых высокомолекулярных компонентов, происходящему в процессе лазерной десорбции, так как растворимость полученных полимеров в CHCl_3 несравнимо выше растворимости в нем исходной элементной серы при комнатной температуре.

Заключение

На основании данных масс-спектрометрии с лазерной десорбцией полученных образцов можно констатировать факт образования

обратновулканизованного полимера серы с лимоненом под воздействием пучка ускоренных электронов с энергий 7 МэВ при поглощенной дозе 170 кГр.

Таким образом, в данной работе впервые продемонстрирована возможность синтеза серосодержащих высокомолекулярных соединений методов обратной вулканизации при использовании электронного ускорителя, что является альтернативой традиционной технологии получения обратновулканизованных полимеров термическим путём.

Выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 23-23-00543

Список литературы

1. Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Mezhev Y.O. Elemental sulphur in the synthesis of sulphur-containing polymers: reaction mechanisms and green prospects // RSC Advances, (Great Britain). – 2021. – V. 11. – P. 9008-9020.
2. Chalker J.M., Worthington M.J.H., Lundquist N.A., Esdaile L.J. Synthesis and Applications of Polymers Made by Inverse Vulcanization // Topics in Current Chemistry, Springer Verlag (Germany). – 2019. – V. 377 – № 3 – P. 1–27.
3. Müller, F.G., Lisboa, L.S., Chalker, J.M., Inverse Vulcanized Polymers for Sustainable Metal Remediation. Advanced Sustainable Systems, John Wiley & Sons (USA). – 2023. – V. 7 (5) – 2300010.
4. Sang H.J., Buyukcakar O., Kim D., Coskun A. Direct Utilization of Elemental Sulfur in the Synthesis of Microporous Polymers for Natural Gas Sweetening // Chem, Cell Press (USA) – 2016. – V. 1 (3). – P. 482-493.
5. Coran A.Y. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements Journal of Applied Polymer Science, John Wiley & Sons (USA). – 2003. – V. 87. – P. 24-30.
6. Boyd D.A., Nguyen V.Q., McClain C.C., Kung F.H., Baker C.C., Myers J.D., Hunt M.P., Kim W., Sanghera J.S. Optical Properties of a Sulfur-Rich Organically Modified Chalcogenide Polymer Synthesized via Inverse Vulcanization and Containing an Organometallic Comonomer // ACS Macro Letters, American Chemical Society (USA). – 2019. – V. 8 (2). – P. 113-116.
7. Alex A., Singha N.K., Choudhury S. Exploring inverse vulcanization in lithium-sulfur batteries // Current Opinion in Electrochemistry, Elsevier BV (Netherlands). – 2023. – V. 39. – 101271.
8. Chalker J.M., Mann M., Worthington M.J.H., Esdaile L.J. Polymers Made by Inverse Vulcanization for Use as Mercury Sorbents // Organic Material, Georg Thieme Verlag KG (Germany). – 2021. – V. 3 (02). – P. 362-373.
9. Yan P., Zhao W., McBride F., Cai D., Dale J., Hanna V., Hasell T. Mechanochemical synthesis of inverse vulcanized polymers // Nature Communications, Nature Research (Great Britain). – 2022. – V. 13. – 4824.
10. Ma Y., Shi C., Du J., Zhu Z., Zhang X., Wang Q., Liu N. The key role of unsaturated olefin content on polysulfides prepared via inverse vulcanization of waste plant oils for mercury removal from wastewater // Environmental Science and Pollution Research, Springer Nature (Switzerland). – 2024. – V. 31 (13). – P. 19753-19763.
11. Lyu S., Abidin Z. Z., Yaw T. C. S., Resul M. F. M. G. Inverse vulcanization induced oxygen modified porous polysulfides for efficient sorption of heavy metals // Environmental Science and Pollution Research, Springer Nature (Switzerland). – 2024. – V. 31 (11). – P. 16940-16957.
12. Orhan R., Aydoğmuş E. Synthesis and Characterization of Limonene-Based Sulfur Polymer // European Journal of Science and Technology, Osman SAGDIÇ (Turkish). – 2021. – V. 28. – P. 1517-1520.
13. Djuandhi L., Cowie B. C. C., Rawal A., Sharma N. Investigation of low molecular weight sulfur-limonene polysulfide electrodes in Li-S cells // Journal of Materials Chemistry A, Royal Society of Chemistry (Great Britain). – 2022. – V. 10. – P. 18278-18294.
14. Qi S., Peng Q., Xu D., Guo C., Yang J., Dong H., Wang Y., Wu F., Chen S. In situ structural evolutions of sulfur-limonene polysulfides encapsulated in yeast-derived porous N-doped carbon spheres for high-performance Li-S batteries // Materials Today Chemistry, Elsevier Limited (Netherlands). – 2022. – V. 26. – P. 101138-18294.
15. Orme K., Fistrovich A.H., Jenkins C.L. Tailoring Polysulfide Properties through Variations of Inverse Vulcanization // Macromolecules, American Chemical Society (USA). – 2020. – V. 53 – № 21 – P.9353–9361.
16. Chung W.J., Griebel J.J., Kim E.T., Yoon H., Simmonds A.G., Ji H.J., Dirlam P.T., Glass R.S., Wie J.J., Nguyen N.A., Guralnick B.W., Park J., Somogyi Á., Theato P., Mackay M.E., Sung Y.-E., Char K., Pyun J., The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials // Nature Chemistry, Nature Portfolio (Great Britain). – 2013. – V. 5 (6) – P. 518.
17. Тарасова Н. П., Кривобородов Е. Г., Межуев Я. О. Современные тенденции в синтезе неорганических и элементоорганических фосфор- и серосодержащих полимеров // Доклады Академии наук, Химия, науки о материалах, Pleiades Publishing, Ltd. (Россия). – 2023. – Т. 512 (1). – С. 5-20.
18. Tarasova N., Zanin A., Sobolev P., Ivanov A. New approaches to the synthesis of modified red phosphorus under the high-energy radiation // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements, Taylor & Francis (Great Britain). – 2022. – V. 197(5). – P. 1-2.
19. Tarasova N., Zanin A., Ponomarev A., Toropygin I., Krivoborodov E. Conversion of elemental phosphorus under the electron beam irradiation // Pure and Applied Chemistry, International Union of Pure and Applied Chemistry (USA). – 2024. – V. 96 (3). – P. 429-436.
20. Киракосян Д. В., Кривобородов Е.Г. Идентификация структуры серосодержащих полимеров, полученных методом обратной вулканизации методом MALDI-TOF // Успехи в химии и химической технологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева (Россия). – 2023. – Т. XXXVII, № 3 (263). – С. 29-32.
21. Киракосян Д. В., Кривобородов Е.Г. Обратная вулканизация. Структура полимеров и методы её анализа // Успехи в химии и химической технологии, РХТУ им. Д. И. Менделеева (Россия). – 2024. – Т. XXXVIII, № 1 (280). – С. 24-28.

**Всероссийская школа по наноматериалам и
нанотехнологии**

УДК 544.773.4

Агамова Д.Д., Терехова А.С., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю.

Влияние глицирризиновой кислоты на дисперсность и устойчивость твердых липидных наночастиц стеариновой кислоты

Агамова Джанэт Данияловна – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
 Терехова Алина Сергеевна – студентка 4-го курса бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
 Мищенко Екатерина Валерьевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии, mishchenkoek@list.ru;
 Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, m.yu.kor@gmail.com
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., 9

В данной работе было изучено влияние глицирризиновой кислоты в различной концентрации на дисперсность, устойчивость к агрегации и седиментации твердых липидных наночастиц стеариновой кислоты, полученных методом температурной инверсии фаз. Увеличение концентрации лекарственного соединения от 0,25 до 0,7 мас. % приводило к укрупнению среднего диаметра наночастиц от 120 ± 20 до 140 ± 25 нм. Было показано, что вне зависимости от концентрации глицирризиновой кислоты, твердые липидные наночастицы имели мономодальное распределение по размерам, а также оставались стабильными более 65 сут.

Ключевые слова: твердые липидные наночастицы, стеариновая кислота, глицирризиновая кислота, носители лекарственных соединений

Effect of glycyrrhizic acid on the dispersion and stability of solid lipid nanoparticles of stearic acid

Agamova J.D., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, the effect of glycyrrhizic acid in different concentrations on the dispersion, stability to aggregation and sedimentation of solid lipid nanoparticles of stearic acid prepared by the method of temperature phase inversion was studied. An increase in the concentration of the drug compound from 0.25 to 0.7 wt. % led to an increase in the average diameter of the nanoparticles from 120 ± 20 to 140 ± 25 nm. Regardless of the concentration of glycyrrhizic acid, solid lipid nanoparticles had a monomodal size distribution and remained stable for more than 65 days.

Keywords: solid lipid nanoparticles, stearic acid, glycyrrhizic acid, carriers of medicinal compounds

На сегодняшний день актуальной задачей является разработка и изучение носителей различных лекарственных соединений (ЛС), как липофильных, так и амфифильных. Использование традиционных носителей характеризуется рядом ограничений: низкая биодоступность, быстрый метаболизм, низкая эффективность инкапсулирования. Среди перспективных систем доставки можно выделить такие коллоидные липидные системы, как твердые липидные наночастицы (ТЛН), которые могут защищать ЛС от химической деградации, обеспечивать адресность его доставки и продолжительное высвобождение. ТЛН как наноносители обладают следующими преимуществами: небольшие размеры, обеспечивающие улучшенное проникновение носителя в ткани и клетки, высокая биосовместимость и степень нагрузки, возможность доставки липофильных ЛС [1-5].

ТЛН представляют собой наноразмерные сферические частицы, состоящие из липидов твердых при комнатной температуре, и поверхностно-активных веществ (ПАВ). В качестве липидной матрицы может выступать стеариновая кислота, которая благодаря своему строению и биосовместимости нашла применение в медицине и

косметике. В качестве стабилизаторов, как правило, используются неионогенные ПАВ из-за их низкой токсичности [6-7].

Одним из перспективных ЛС для адресной доставки является глицирризиновая кислота (ГК). ГК входит в состав корня солодки и обладает противовоспалительным, антивирусным, противоопухолевым, противоаллергическим действием. Данное ЛС используется для лечения заболеваний печени, гепатита, рака, вируса иммунодефицита человека и других. ГК индуцирует апоптоз в опухолевых клетках и защищает от окислительного стресса. Однако, основными ограничениями в использовании ГК являются низкая растворимость в воде и способность к окислению. ГК чувствительна к свету и агрессивным средам, к примеру, в желудке. Поэтому инкапсулирование ГК в наноносители будет способствовать увеличению её биологической активности и защите от деградации при хранении.

В данной работе методом температурной инверсии фаз были получены ТЛН с липидной матрицей из стеариновой кислоты с инкапсулированной ГК в различной концентрации. Целью исследования являлось изучение влияния ГК

на дисперсность, агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий ТЛН.

В качестве дисперсной фазы ТЛН использовалась стеариновая кислота с концентрацией 25 об.%, дисперсионной среды – 0,9 мас.% раствор NaCl. Для стабилизации ТЛН использовались неионогенные ПАВ – Tween 60 и Span 60. Концентрация ГК варьировалась в диапазоне от 0,25 до 0,7 мас.%.

С помощью метода динамического светорассеяния (Malvern Zetasizer) была изучена дисперсность ТЛН. На рис. 1 представлено влияние ГК на дисперсность ТЛН стеариновой кислоты. Средний диаметр ТЛН из стеариновой кислоты был исследован в предыдущих работах и составлял 20 ± 2 нм [1]. Добавление ГК в концентрации 0,25 и 0,5 мас.% приводило к увеличению размеров частиц до 120 ± 20 нм, 0,7 мас.% - до 140 ± 20 нм.

На рис.2 представлены распределения ТЛН по размерам в зависимости от времени. Все системы имели мономодальное распределение частиц по размерам. При этом диаметр ТЛН оставался постоянным на протяжении более 65 сут.

Методом определения трансмиссии и отражения монохромного излучения (Multiscan MS 20) была исследована седиментационная устойчивость ТЛН со стеариновой кислотой. На рис.3 представлены зависимости обратного светорассеяния от высоты образца в зависимости от концентрации ГК.

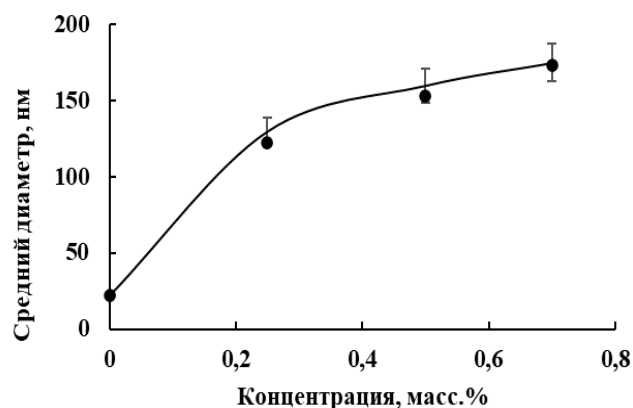


Рис. 1. Влияние ГК на средний диаметр ТЛН

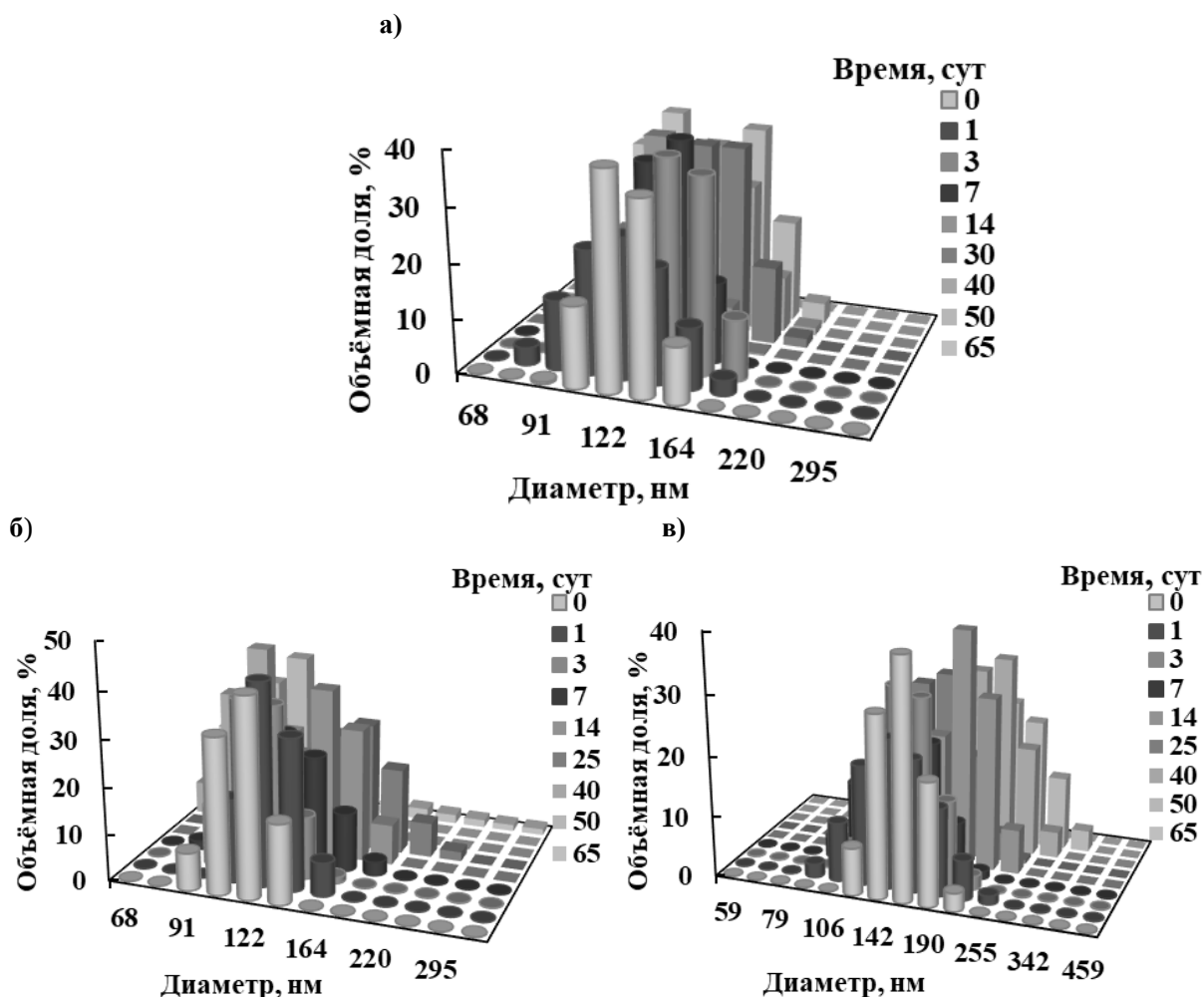


Рис. 2. Распределения ТЛН по размерам. Концентрация ГК: а) 0,25; б) 0,5; в) 0,7 мас. %

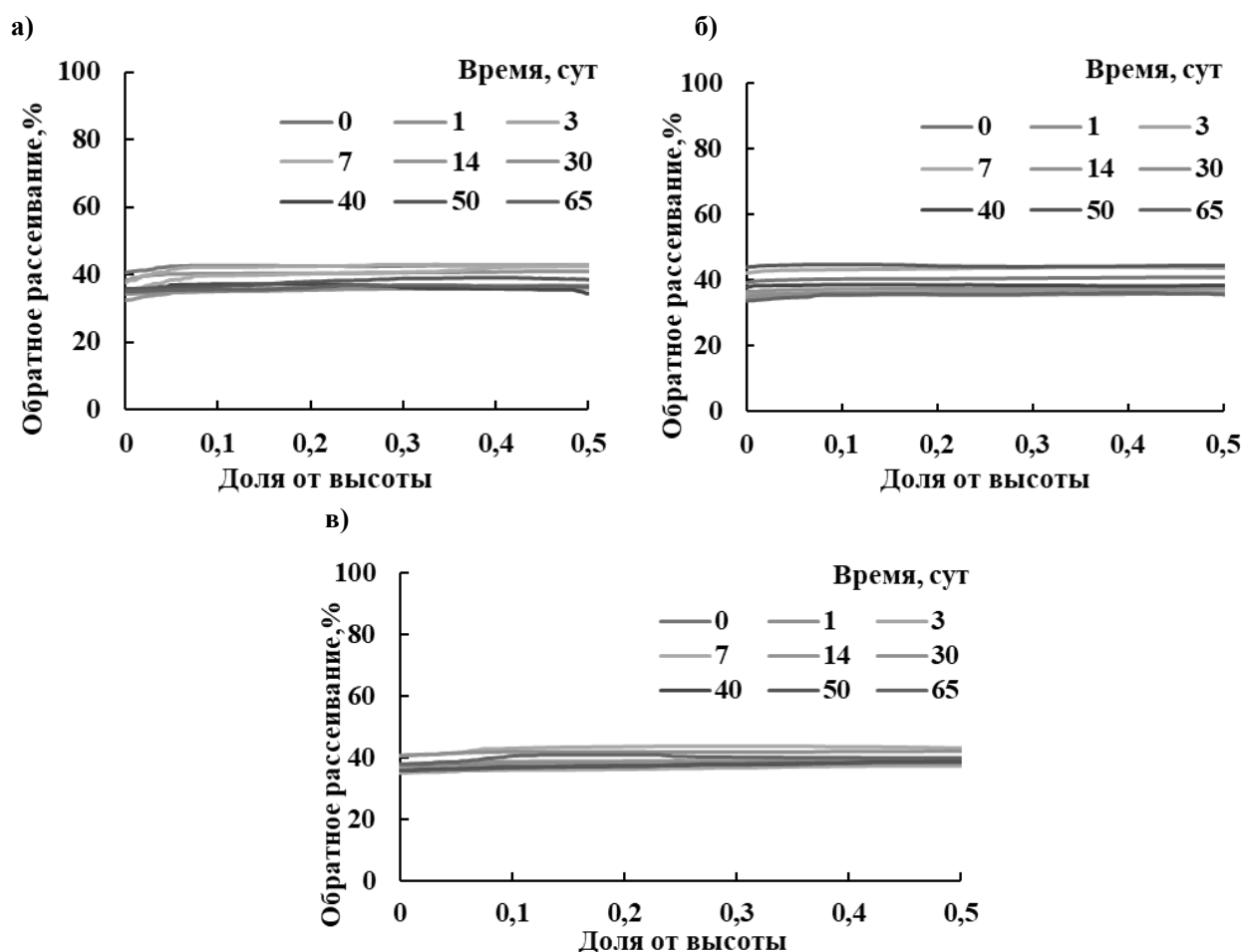


Рис. 3. Профили обратного рассеяния света от высоты суспензии ТЛН с концентрацией ГК: а) 0,25; б) 0,5; в) 0,7 мас. %

Из профилей обратного светорассеяния видно, что дисперсии ТЛН из стеариновой кислоты являются однородными суспензиями. Образцы обладали седиментационной устойчивыми на протяжении 65 сут.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ГК приводит к укрупнению частиц ТЛН из стеариновой кислоты. Однако, все образцы с содержанием ГК в диапазоне 0,25 – 0,7 мас.% имели мономодальное распределение по размерам частиц и обладали агрегативной и седиментационной устойчивостью.

Список литературы

1. Koroleva M., Portnaya I., Mishchenko E., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. Solid lipid nanoparticles and nanoemulsions with solid shell: Physical and thermal stability // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 610. pp. 61-69.
2. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with SiO₂@Al₂O₃ core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // *Materials Chemistry and Physics.* 2017. V. 202. pp. 1-6.
3. Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering.* 2017. V. 51. pp. 125-132.
4. Mishchenko E.V., Timofeeva E.E., Artamonov A.S., Portnaya I.B., Koroleva M.Y. Nanoemulsions and nanocapsules with oleic acid // *Colloid J.* 2022. V.84. pp. 67–73.
5. Mirgorodskaya A. B., Koroleva M. Yu., Kushnazarova R. A., Mishchenko E. V., Petrov K. A., Lenina O. A., Vyshtakalyuk A. B., Voloshina A. D., Zakharova L.Ya. Microemulsions and nanoemulsions modified with cationic surfactants for improving the solubility and therapeutic efficacy of loaded drug indomethacin // *Nanotechnology.* 2022. V.33. pp. 1-28.
6. Mishchenko E. V., Gileva A. M., Markvicheva E. A., Koroleva M. Yu. Nanoemulsions and solid lipid nanoparticles with encapsulated doxorubicin and thymoquinone // *Colloid J.* 2023. V. 85 (5). pp. 619-628.
7. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Ivanov V.K., Popova N.R., Koroleva M.Yu. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2023. V. 14 (1). pp. 89-97.

УДК 544.032.53

Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Абдурахмонов Ш.Э.

Высококоэрцитивный наноструктурированный сплав Nd-Fe-B различного стехиометрического состава

Абдурахмонов Одилжон Эшмухаммад угли – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология силикатных материалов, редких и благородных металлов»; odilzhon.abdurakhmonov@mail.ru
Ташкентский химико-технологический институт, Республика Узбекистан, 100011, г. Ташкент, ул. Навои, д.32
Алисултанов Марат Эхсанович – аспирант 1-го года обучения, кафедры наноматериалов и нанотехнологии; alisultanov.marat@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Абдурахмонов Шерзод Эшмухаммад угли – ассистент кафедры математических и естественных наук;
Алмалыкский филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС»,
Республика Узбекистан, 110105, г. Алмалык, ул. Амира Темура, дом 56

Впервые был получен наноструктурный порошок сплава с высокой коэрцитивной силой химическим методом без добавления Dy, данный метод может конкурировать с физическими методами производства сплава Nd-Fe-B. В работе проводилось исследование влияния стехиометрического состава на магнитные свойства наноструктурных сплавов Nd-Fe-B. Синтезировались сплавы с различным содержанием Nd, Fe и B: Nd₁₂Fe₈₄B₆, Nd₁₄Fe₈₀B₆, Nd₁₆Fe₇₆B₈ и Nd₁₆Fe₇₂B₈.

Ключевые слова: Химический синтез, Nd-Fe-B, наноструктурирование, постоянные магниты, неодимовые магниты, высококоэрцитивный сплав.

Highly coercive nanostructured Nd-Fe-B alloy of various stoichiometric compositions

Abdurakhmonov O.E.¹, Alisultanov M.E.², Abdurakhmonov O.E.³

¹Tashkent Institute of Chemical Technology, 100011, Tashkent, Uzbekistan

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

³Almalyk Branch, National University of Science and Technology MISIS (NUST MISIS), 110105, Almalyk, Uzbekistan

For the first time, nanostructured alloy powder with high coercivity was obtained by chemical method without adding Dy, this method can compete with physical methods for producing Nd-Fe-B alloy. The work investigated the influence of stoichiometric composition on the magnetic properties of nanostructured Nd-Fe-B alloys. Alloys with different contents of Nd, Fe and B were synthesized: Nd₁₂Fe₈₄B₆, Nd₁₄Fe₈₀B₆, Nd₁₆Fe₇₆B₈ and Nd₁₆Fe₇₂B₈.

Keywords: Chemical synthesis, Nd-Fe-B, nanostructuring, permanent magnets, neodymium magnets, highly coercivity alloy.

Введение

Наноструктурированные магниты на основе сплава Nd-Fe-B известны своими исключительными магнитными свойствами, что делает их незаменимыми в различных приложениях, таких как: электродвигатели, генераторы, магнитные датчики и устройства хранения данных. В то время как в их производстве преобладают физические методы, химический синтез предлагает заметные преимущества, включая однородную морфологию частиц, более низкое энергопотребление и использование недорогих солей металлов. Однако достижение желаемых свойств, в частности снижение магнитомягкой фазы α -Fe, остается сложной задачей.

Целью данного исследования является всестороннее изучение влияния стехиометрического состава на магнитные свойства химически синтезированных наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B. Манипулируя соотношением исходных наночастиц (Nd₂O₃, Fe₃BO₆ и Fe₂O₃), варьировалось и содержание магнитных фаз Nd₂Fe₁₄B и α -Fe для оптимизации коэрцитивной силы. Полученные сплавы Nd₁₂Fe₈₄B₆, Nd₁₄Fe₈₀B₆, Nd₁₆Fe₇₆B₈ и

Nd₁₆Fe₇₂B₈ были синтезированы для улучшения магнитных характеристик путем минимизации содержания α -Fe. Это исследование демонстрирует взаимосвязь между составом и магнитными характеристиками в наноструктурированных сплавах Nd-Fe-B, предлагая понимание оптимизации методов химического синтеза современных магнитных материалов.

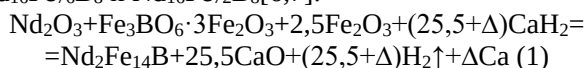
Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов в процессе использовались реагенты без дополнительной очистки. Среди них были следующие вещества: гексагидрат нитрата неодима(III) (Nd(NO₃)₃*6H₂O), гексагидрат хлорида железа(III) (FeCl₃*6H₂O), 25%-ный раствор аммиака (NH₃*H₂O), гидроксид натрия (NaOH), хлорид аммония (NH₄Cl), 95% этиловый спирт (C₂H₅OH), 93% гидрид кальция (CaH₂), 99,9% аргон (Ar) и дважды дистиллированная вода.

Синтез наноструктурированного сплава Nd-Fe-B различного химического состава

Ранее мы сообщали о разработке нового метода химического синтеза наноструктурированного сплава

Nd-Fe-B из порошков наночастиц Nd_2O_3 , Fe_3BO_6 и Fe_2O_3 [1,2]. Для этого на первом этапе наночастицы Nd_2O_3 , Fe_3BO_6 и Fe_2O_3 были получены отдельно методом химического осаждения[3–6]. Полученные порошки наночастиц Nd_2O_3 , Fe_2O_3 и Fe_3BO_6 были взяты в стехиометрическом соотношении согласно общему уравнению 1, чтобы получить наноструктурированный сплав следующего стехиометрического состава $\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$, $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$ [6,7]:



Порошковую смесь наночастиц диспергировали в 1,1-дихлор-1-фторэтане и сушили. После этого был проведен второй этап синтеза — двухстадийный редукивно-диффузионный процесс. На первом этапе смесь отжигалась при 900 °С в токе Ar и H_2 с образованием смеси порошков NdFeO_3 , NdBO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Далее на втором этапе смесь порошков

смешивали с CaH_2 и отжигали при 800 °С в атмосфере Ar. На этом этапе образовались наноструктурированный сплав Nd-Fe-B и побочный продукт CaO.

На третьем этапе наноструктурированный сплав отмывали от CaO 0,1 М раствором NH_4Cl в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Полученный осадок отделяли магнитом и сушили в сублимационной камере. Полученные наноструктурированные порошки сплава Nd-Fe-B различного стехиометрического состава после промывки исследовались помощью: РФА, ПЭМ и магнитометрии.

Результаты и обсуждение

На начальном этапе были получены промежуточные продукты, такие как наночастицы Nd_2O_3 , Fe_3BO_6 и Fe_2O_3 . Изучена морфология полученных порошков. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения полученных наночастиц Nd_2O_3 , Fe_3BO_6 и Fe_2O_3 .

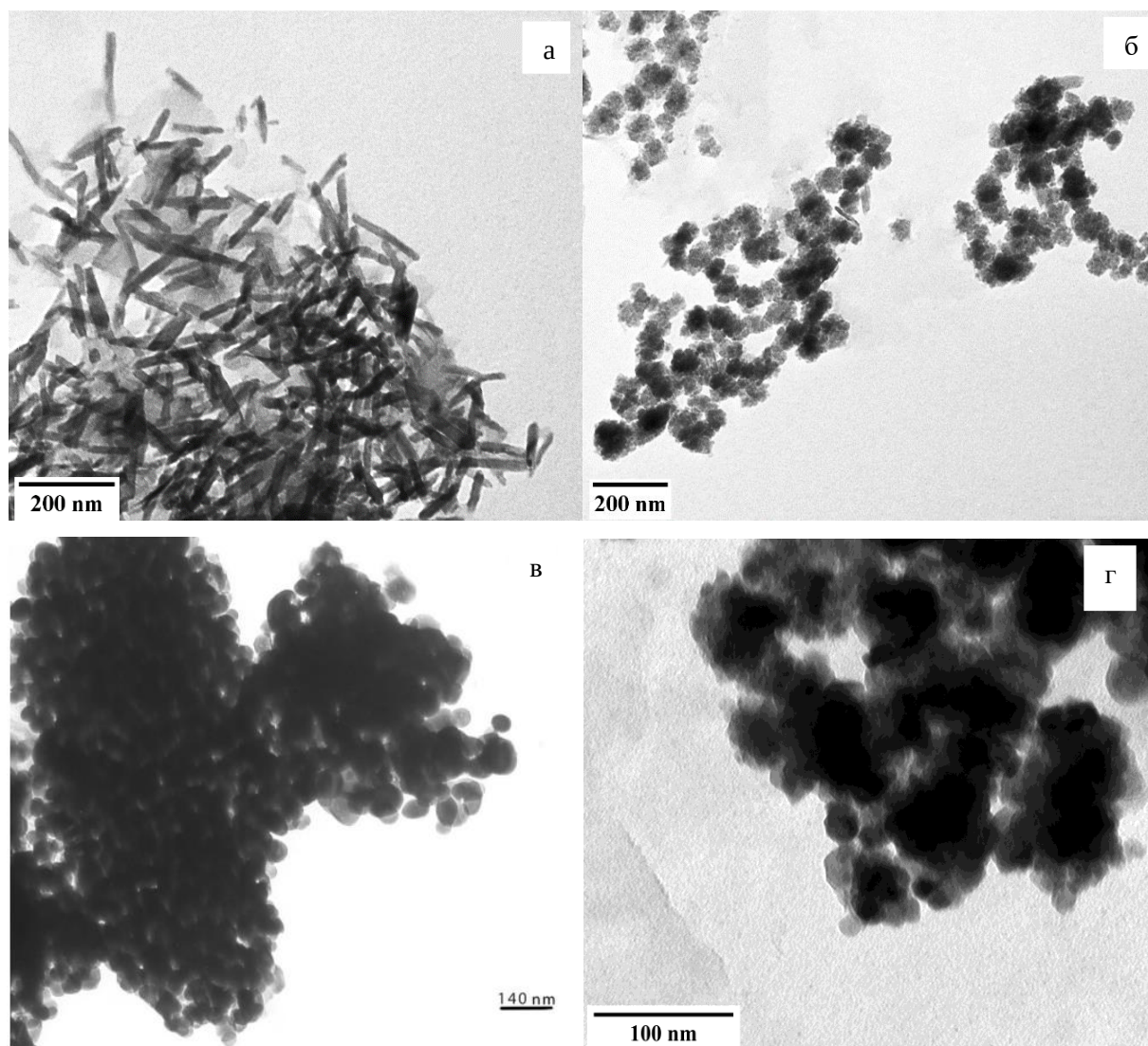


Рис. 1. ПЭМ-изображения полученных наночастиц: а- Nd_2O_3 , б- Fe_3BO_6 , в- Fe_2O_3 , г- наноструктурированный сплав Nd-Fe-B.

На рисунке 1а представлено ПЭМ-изображение синтезированных наночастиц Nd_2O_3 , имеющих стержнеобразную форму со средним диаметром 28 нм и длиной 118 нм. Эти частицы имеют характерный голубовато-серый цвет, типичный для соединения Nd_2O_3 . На рисунке 1б представлено ПЭМ-изображение наночастиц Fe_3BO_6 неправильной формы со средним размером 50 ± 10 нм. На рисунке 1в представлено ПЭМ-изображение синтезированных наночастиц Fe_2O_3 , имеющих форму, близкую к эллипсоидной, со средним диаметром 55 ± 11 нм.

На рисунке 1г представлено ПЭМ-изображение синтезированного наноструктурированного сплава Nd-Fe-B после процесса восстановительной-диффузии и удаления побочных продуктов. Было установлено, что полученный наноструктурированный сплав Nd-Fe-B имеет средний размер частиц 110 ± 35 нм.

В таблице 1 представлены магнитные характеристики, а также содержание магнитотвердой фазы Nd-Fe-B и других фаз для различного стехиометрического состава наноструктурированного сплава Nd-Fe-B.

Таблица 1

Состав	H_c , Э	M_s , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	M_r , $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, мас. %	$\alpha\text{-Fe}$, мас. %	NdH_2 , мас. %
$\text{Nd}_{12}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$	3295	132	99.5	76.1	23.9	-
$\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$	4890	121.2	90.0	91.1	8.9	-
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$	8439	109	78	~100	-	-
$\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{72}\text{B}_8$	8355	73	51	90.2	-	9.8

На основании полученных результатов мы можем сделать следующие выводы:

– содержание Nd, Fe и B оказывает существенное влияние на магнитные свойства наноструктурированного сплава Nd-Fe-B;

– с увеличением содержания Nd и B (в наноструктурированных сплавах $\text{Nd}_{14}\text{Fe}_{80}\text{B}_6$ и $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$) наблюдается увеличение магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Коэрцитивная сила наноструктурированного сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ увеличилась, достигнув максимального значения $H_c=8439$ Э, компенсируя снижение значений намагниченности насыщения до $M_s=109 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ и остаточной намагниченности $M_r=78 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$. (Таблица 1). Уменьшение намагниченности связано с уменьшением содержания фазы $\alpha\text{-Fe}$. По результатам РФА наноструктурированный сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ состоит из фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, тогда как фаза $\alpha\text{-Fe}$ не наблюдалась.

Магнитные характеристики связаны с кристаллической структурой магнитотвердой фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Важно изучить структуру полученного наноструктурированного сплава $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$, содержащего максимальное количество фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Заключение

В данной работе исследовано влияние стехиометрического состава на магнитные характеристики наноструктурированных сплавов Nd-Fe-B, синтезированных химическим методом. Были получены следующие результаты: Увеличение содержания Nd и B приводит к увеличению содержания фазы $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ и увеличению коэрцитивной силы. При стехиометрическом соотношении Nd:Fe:B = 16:76:8 получен наноструктурированный сплав $\text{Nd}_{16}\text{Fe}_{76}\text{B}_8$ с максимальной коэрцитивной силой $H_c=8439$ Э, намагниченностью насыщения $M_s=109 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$ и остаточной намагниченностью $M_r=78 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{кг}$.

Список литературы

1. O.E. Abdurakhmonov, M.E. Alisultanov, Sh.E. Abdurakhmonov, A.G. Muradova, On the Synthesis of α -

Fe₂O₃ Nanoparticles by the Method of Chemical Deposition to Obtain a Magnetically Hard Nd-Fe-B Alloy, Nanobiotechnology Reports 18 (2023) 226–232. <https://doi.org/10.1134/S2635167623700064>.

2. O.E. Abdurakhmonov, M.E. Alisultanov, D.A. Vertaeva, A.G. Muradova, The Effect of Annealing Temperature on Crystallization of Nd_2O_3 Nanoparticles Synthesized by the Deposition Method, Russian Journal of Inorganic Chemistry 67 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0036023622070026>.

3. O.E. Abdurakhmonov, E.V. Yurtov, E.S. Savchenko, A.G. Savchenko, Chemical synthesis and research nanopowder of magnetic hard alloy $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{78}\text{B}_7$, in: J Phys Conf Ser, 2020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1688/1/012001>.

4. O.E. Abdurakhmonov, M.E. Alisultanov, E.V. Yurtov, E.S. Savchenko, A.G. Savchenko, Synthesis of nanopowders $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ by chemical method, Int J Nanotechnol 21 (2024) 3–16. <https://doi.org/10.1504/IJNT.2024.136504>.

5. O.E. Abdurakhmonov, D.A. Vertaeva, E.V. Yurtov, Chemical Synthesis of Magnetic Materials of the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ SiO_2 Alloy of Core-Shell Nanocomposites, 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-030-78105-7_7.

6. O.E. Abdurakhmonov, S.A. Semenov, Yu.V. Sokolova, EXTRACTION OF SCANDIUM FROM SULPHURIC ACID-BASED RED MUD LEACH LIQUORS, Tsvetnye MetallyThis link is disabled., 2022, 2022(4), pp. 33-39

7. O.E. Abdurakhmonov, U.B. Sharopov, Sh.E. Abdurakhmonov, Z.Ch. Kadirova, New method of chemical synthesis for nanostructured Nd-Fe-B alloy, J Magn Magn Mater 589 (2024) 171562. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171562>.

8. O. Abdurakhmonov, U. Sharopov, S. Abdurakhmonov, Z. Kadirova, M. Karimov, M. Kurbanov, D. Saidov, Z. Iskandarov, S. Islamov, Production of High-Coercive nanostructured Nd-Fe-B alloy by chemical method, J Magn Magn Mater 600 (2024) 172130. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2024.172130>.

УДК 541.182

Степанова У.А., Авакян М.Т., Мурадова А.Г.

Получение органо-неорганических перовскитных нанокристаллов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ и исследование их свойств

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, uljana_stepanova@mail.ru;

Авакян Мариам Телемаковна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, av.mariam@inbox.ru,

Мурадова Айтан Галандар Кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, aytanmuradova@gmail.com.

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Органо-неорганические перовскитные нанокристаллы находят применение в оптике, оптоэлектронике, фотонике благодаря своим уникальным свойствам, таким как узкая полоса эмиссии, высокий квантовый выход и перестраиваемая ширина запрещенной зоны. В работе были получены нанокристаллы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}$) со средним размером от 4 до 7 нм. Исследованы их оптические свойства. Установлено, что с увеличением температуры синтеза спектр фотолюминесценции данных нанокристаллов смещается в длинноволновую область от 450 до 535 нм.

Ключевые слова: перовскитные нанокристаллы, квантовые точки, фотолюминесценция.

Preparation of organo-inorganic perovskite nanocrystals $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ and investigation of their properties

Stepanova U.A.¹, Avakyan M.T.¹, Muradova A.G.¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Organo-inorganic perovskite nanocrystals are used in optics, optoelectronics, and photonics due to their unique properties such as a narrow emission band, high quantum yield, and tunable band gap. In this work, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ nanocrystals ($X = \text{Br}$) with an average size from 4 to 7 nm were obtained. Their optical properties have been investigated. It was found that with an increase in the synthesis temperature, the photoluminescence spectrum of these nanocrystals shifts to the long-wavelength region from 450 to 535 nm.

Key words: perovskite nanocrystals, quantum dots, photoluminescence.

Введение

В последние десятилетия материалам, обладающим структурой перовскита, уделяется все больше внимания в связи с их уникальными оптическими и электронными свойствами. Данные структуры обладают настраиваемой шириной запрещенной зоны (ШЗ), узкой полосой эмиссии, высоким квантовым выходом фотолюминесценции. Эти уникальные характеристики делают перовскитные нанокристаллы (НК) перспективными материалами в областях фотоэлектроники и электролюминесцентных материалов.

Так большое количество работ посвящено исследованию гибридных органо-неорганических перовскитных НК состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. Для данных НК характерны сверхнизкая плотность дефектов (менее 10^{11} см^{-3}) [1], большая диффузионная длина (более 175 мкм) [2], узкий эмиссионный пик при малом отношении полуширины к полувысоте (25 нм) и высокий квантовый выход фотолюминесценции (до 90%) [3]. Благодаря этим свойствам они находят свое применение в получении солнечных батарей, лазерных средах, а также дисплеев нового поколения, светодиодах и многих других областях.

Наиболее распространенным методом получения НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ является метод переосаждения с использованием лигандов (метод LARP – Ligand-Assisted Reprecipitation). Суть данного метода

заключается в изначальном растворении прекурсоров в полярных растворителях, а затем в переосаждении получившихся частиц в неполярном растворителе за счет введения в него раствора прекурсоров. Также в большинстве случаев для дополнительного контроля размеров получаемых частиц используются длинноцепочечные лиганды (поверхностно-активные вещества). Данный метод позволяет достаточно хорошо контролировать образующуюся структуру перовскита, варьировать размер получаемых квантовых точек с помощью изменения температуры синтеза.

Для получения органо-неорганических НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ также используется метод горячей инъекции. Но, в отличие от метода LARP, данный процесс требует использования высоких температур, инертной атмосферы и сложного оборудования, что увеличивает стоимость и сложность синтеза. Именно поэтому более предпочтительным методом остается метод LARP.

Таким образом, целью данной работы является получение и исследование гибридных НК состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($X = \text{Br}$) и исследование их фотолюминесценции.

Экспериментальная часть

Перовскитные НК состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были получены методом LARP. Синтез проводился в 2 этапа.

Первый этап заключался в получении прекурсора соли $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$. Для этого метиламин смешивали с кислотой HBr в объемном соотношении 1:1 на ледяной бане в течение 2 часов с последующим выпариванием среды, промыванием образовавшегося порошка диэтиловым эфиром и высушиванием соли под вакуумом. Второй этап заключался в получении НК в результате реакции солей $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Br}$ и PbBr_2 в 10 мл полярного растворителя (ДМФА) в молярном соотношении 1:1 в присутствии стабилизаторов (олеиламина и олеиновой кислоты) под действием ультразвука до получения прозрачных растворов. Далее получившийся раствор впрыскивали в соотношении 1:10 в неполярный растворитель (толуол) при разных температурах (5°C, 30°C, 45°C, 60°C), благодаря чему и происходило переосаждение.

Далее получившийся раствор центрифугировали при 15 000 об/мин в течение 5 минут и отбирали надосадочный раствор, содержащий перовскитные НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Для исследования структуры полученных НК использовали просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-2100F. Подтверждение наличия исследуемых фаз проводили с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE. Исследования оптических свойств проводили с помощью спектрофотометра Varian Cary 50. Спектры фотолюминесценции снимались на спектрофлуориметре Fluorolog FL3-22.

Результаты и обсуждение

В данной работе были получены органо-неорганические НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при различных температурах синтеза от 5°C до 60°C.

По полученным ПЭМ-изображения НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ при 5°C и 60°C. Полученные НК обладали сферической формой. Увеличение температуры синтеза приводило к росту НК, средний размер частиц для НК, полученных при 5°C, составил $4,3 \pm 0,1$ нм, для НК, полученных при 60°C, составил $6,9 \pm 0,3$ нм.

Для НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ пики рентгеновского излучения располагались на углах при $2\theta = 15,1^\circ, 21,8^\circ, 26,2^\circ$ и $30,4^\circ$, что соответствовало дифракциям из плоскостей (100), (110), (111) и (200) и согласовывалось с данными из литературы [4].

Также для всех образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были получены спектры поглощения (рис. 2). С увеличением температуры синтеза от 5°C до 60°C максимум спектра поглощения смещался в длинноволновую область от 430 нм до 520 нм. Также при увеличении температуры синтеза наблюдалось появление дополнительных пиков в спектре поглощения, что может указывать на больший разброс частиц по размерам.

По полученным спектрам поглощения для всех образцов методом Тауца была определена ШЗЗ. При увеличении температуры синтеза от 5°C до 60°C ШЗЗ уменьшалась от 2,6 эВ до 2,3 эВ.

Для НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ были сняты спектры фотолюминесценции. Выявлено, что длину волны фотолюминесценции можно настраивать в диапазоне

от 450 до 535 нм путем изменения температуры синтеза от 5°C до 60°C (рис. 3).

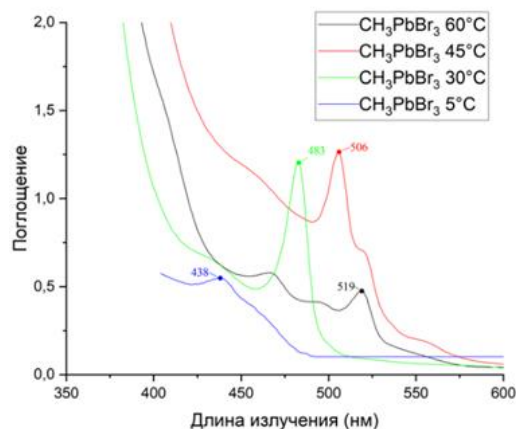


Рис. 2. Спектры поглощения для образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, полученных при разных температурах синтеза



Рис. 3. Видимая фотолюминесценция при освещении УФ (365 нм) для образцов $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$, полученных при температуре от 5°C до 60°C (слева направо)

Заключение

В данной работе были получены гибридные перовскитные НК $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$. С повышением температуры синтеза наблюдалось увеличение среднего размера частиц от $4,3 \pm 0,1$ нм до $6,9 \pm 0,3$ нм. Спектры поглощения смещались в более длинноволновую область от 430 до 520 нм при увеличении температуры. Также при увеличении температуры синтеза максимум спектра фотолюминесценции смещался от 450 до 535 нм.

Список литературы

1. Shi D. et al. Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals //Science. – 2015. – Т. 347. – №. 6221. – С. 519-522.
2. Wei H. et al. Sensitive X-ray detectors made of methylammonium lead tribromide perovskite single crystals //Nature Photonics. – 2016. – Т. 10. – №. 5. – С. 333-339.
3. Park Y. J. et al. Light-emitting transistors with high color purity using perovskite quantum dot emitters //ACS applied materials & interfaces. – 2020. – Т. 12. – №. 31. – С. 35175-35180.
4. Priante D. et al. The recombination mechanisms leading to amplified spontaneous emission at the true-green wavelength in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ perovskites //Applied Physics Letters. – 2015. – Т. 106. – №. 8.

УДК 544.032.53

Алисултанов М.Э., Мурадова А.Г.

Химический синтез наночастиц оксида самария

Алисултанов Марат Эхсанович – аспирант 1-го года обучения, кафедра наноматериалов и нанотехнологии; alisultanov.marat@mail.ru.

Мурадова Айтан Галандаровна – к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье представлен синтез наночастиц оксида самария методом химического осаждения. Химическим методом осаждения синтезирован $\text{Sm}(\text{OH})_3$. Термическим разложением $\text{Sm}(\text{OH})_3$ был получен Sm_2O_3 , со средним размером частиц 23 ± 6 нм. Полученные наночастицы охарактеризованы такими методами как СЭМ, РФЛА, РФА и ПЭМ.

Ключевые слова: химический синтез, наночастицы оксида самария, самарий кобальтовые магниты, оксид самария, Sm_2O_3

Chemical synthesis of a samarium oxide nanoparticles

Alisultanov M.E., Muradova A.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article presents the synthesis of samarium oxide nanoparticles by chemical deposition. $\text{Sm}(\text{OH})_3$ was synthesized using the chemical precipitation method. Thermal decomposition of $\text{Sm}(\text{OH})_3$ yielded Sm_2O_3 , with an average particle size of 23 ± 6 nm. The resulting nanoparticles were characterized by such methods as SEM, XRF, XRF and TEM.

Keywords: chemical synthesis, samarium oxide nanoparticles, samarium cobalt magnets, samarium oxide, Sm_2O_3

Введение

Одним из важнейших редкоземельных оксидов является оксид самария. Он нашел применение в производстве стекол, стеклокерамики [1-3], газовых детекторах [4,5], также ведутся исследования его фотокаталитических свойств [6]. Оксид самария используется в химических методах синтеза редкоземельных магнитных сплавов, а именно самарий-кобальт (Sm-Co) и самарий-железо-азот (Sm-Fe-N) [7-8].

На сегодняшний день постоянные магниты на основе этих сплавов имеют наилучшие магнитные характеристики сопоставимые со сплавом Nd-Fe-B [9-10].

Для синтеза наночастиц оксида самария применяют различные методы: гидротермальный [11, 12], золь-гель [13], осаждения [14], микроэмульсионный [15] и др. Химический метод осаждения – это один из простых и дешевых методов, он не требует большого количества специального оборудования и условий.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсоров были использованы следующие реагенты: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (99.9 %), NaOH (99 %). Наночастицы Sm_2O_3 получены методом осаждения с последующим прокаливанием. Для получения $\text{Sm}(\text{OH})_3$ были приготовлены: 0,06 М водный раствор $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и водный раствор NaOH концентрации 0,25 М. После термостатирования полученных растворов при температуре 90 °С с помощью перистальтического насоса в раствор $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ по каплям, со скоростью 175 мл/ч, добавляли водный раствор NaOH. Синтез проводили

при интенсивном перемешивании, с помощью магнитной мешалки (1000 об/мин), и поддержания постоянной температуры смеси 90 °С. После смешения исходных растворов смесь выдерживали в течение 15 минут при заданной температуре. Полученный осадок $\text{Sm}(\text{OH})_3$ отделяли центрифугированием (3500 об/мин, в течение 5 мин) и промывали бидистиллированной водой 3 раза. Затем осадок высушивали при температуре 120 °С в течение 2 ч для удаления воды.

На второй стадии получали Sm_2O_3 термическим разложением полученного осадка $\text{Sm}(\text{OH})_3$ в течение 2 ч при температуре 700 °С.

Обсуждение результатов

Морфологию и элементный состав, синтезированных методом химического осаждения наночастиц Sm_2O_3 изучали с помощью СЭМ и РФЛА. По СЭМ изображению, было установлено, что частицы нанопорошка состоят из плотноупакованных наноразмерных частиц, имеющих сферическую форму (рисунок 1б). По результатам РФЛА (рисунок 1в), наночастицы Sm_2O_3 , содержат 38,73 ат.% Sm и 61,27 ат.% O, примесей других элементов не обнаружено. На дифрактограмме образца, полученного при температуре 700 °С, (рисунок 1а) все обнаруженные пики: при $2\theta = 19,87^\circ, 28,32^\circ, 32,85^\circ, 47,09^\circ, 55,84^\circ, 75,88^\circ$ были отнесены к плоскостям $h = (211), (222), (400), (440), (622)$ и (662) , которые могут быть отнесены к кубической фазе Sm_2O_3 . Полученные результаты РФА согласуются с картой кубического Sm_2O_3 JCPDS № 96-153-7837. Средний размер кристаллитов были определены по формуле Дебая-Шеррера, он составлял 20 нм.

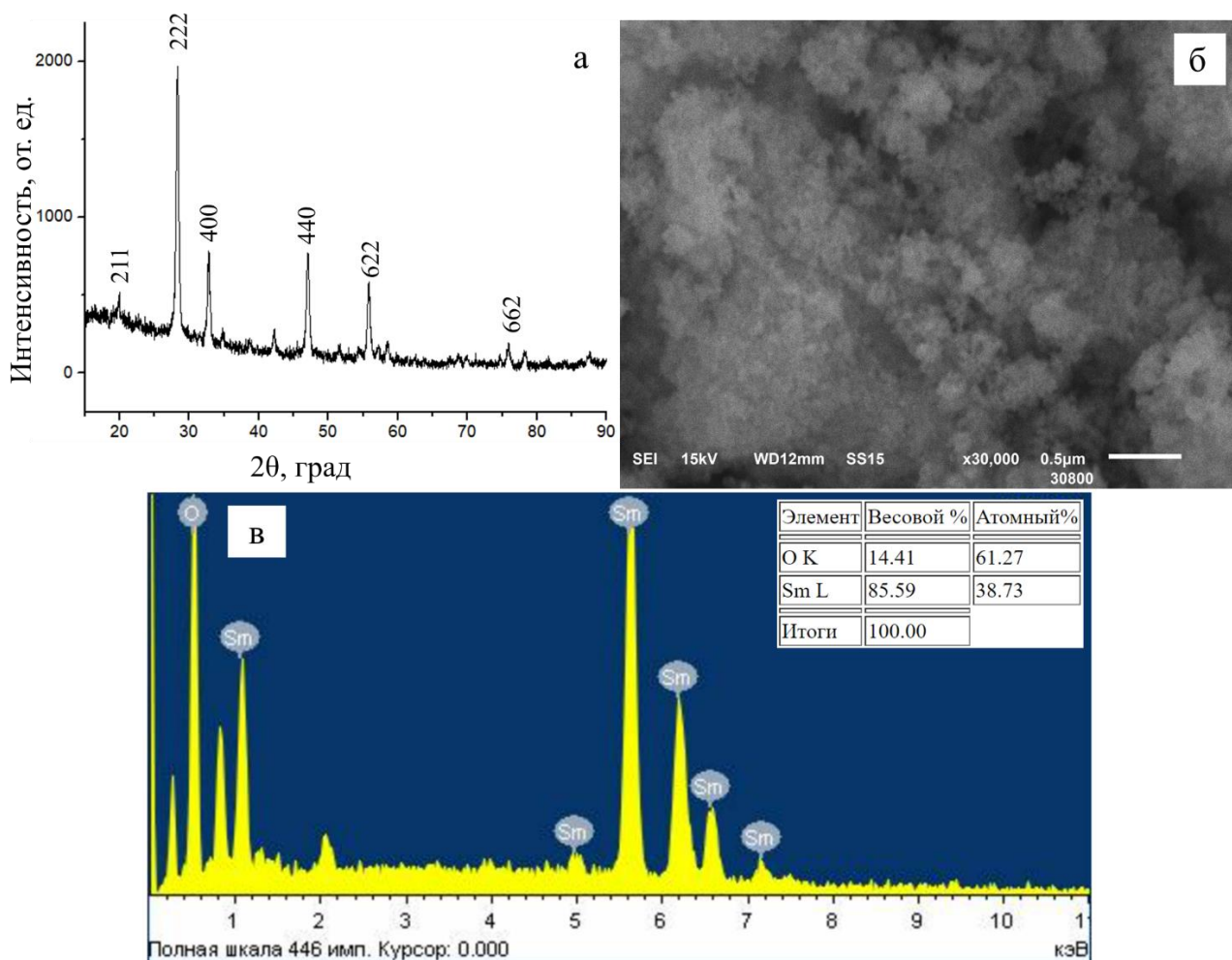


Рисунок 1. Наночастицы Sm_2O_3 полученные при температуре 700 °C: а – дифрактограмма, б – СЭМ изображение и в – результаты РФЛА

На рисунке 2 представлено ПЭМ изображение наночастиц Sm_2O_3 , полученных при температуре 700 °C.

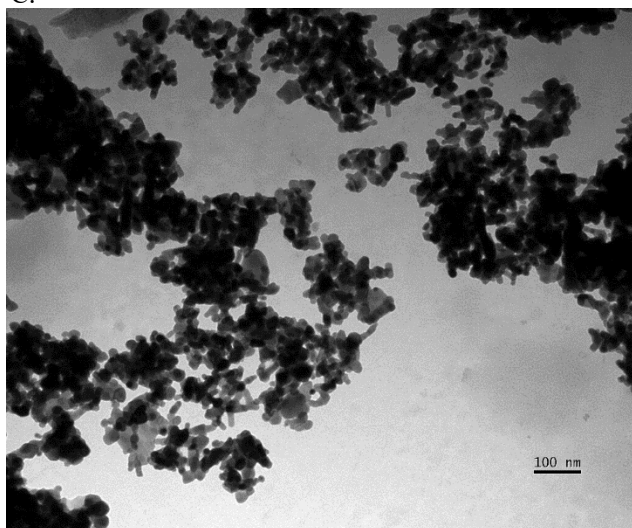


Рисунок 2. ПЭМ изображение наночастицы Sm_2O_3 полученных при температуре 700 °C

Установлено, что форма частиц близка к эллипсоидальной, средний диаметр наночастиц составляет 23 ± 6 нм (рисунок 2 б).

Заключение

Методом химического осаждения с последующим отжигом получены наночастицы Sm_2O_3 с кубической кристаллической структурой. Средний размер составлял 23 ± 6 нм в диаметре. Полученные наночастицы Sm_2O_3 планируются применять в качестве основного компонента для химического синтеза магнитотвердого наноструктурированного сплава Sm-Co.

Благодарности

Исследования СЭМ, РФЛА и РФА выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Auwalu I.A., Hotoro M.A.Y., Jamo U.H., Diso D.G. Effect of Samarium Oxide on Structural and Optical Properties of Zinc Silicate Glass Ceramics from Waste Material // Nano Hybrids and Composites. 2018. № 22. P. 35-46.
2. Sadeq M. S., AlHammad M. S., Al-Wafi R. Effect of samarium oxide on the structural and ligand field parameters of iron cations inside sodium borate glass // Ceramics International. 2024. Vol. 50. № 1. P. 115–125.

3. Saudi H.A., Tekin H.O., Hesham M.H. Zakaly, Shams A.M. Issa, Susoy G., Zhukovsky M. The impact of samarium (III) oxide on structural, optical and radiation shielding properties of thallium-borate glasses: Experimental and numerical investigation // Optical Materials. 2021. Vol. 114. P. 110948.
4. Jamnani S. R. Moghaddam H.M., Leonardi S.G., Neri G. A novel conductometric sensor based on hierarchical self-assembly nanoparticles Sm₂O₃ for VOCs monitoring // Ceramics International. 2018. Vol. 44. № 14. P. 16953–16959.
5. Michel C. R., Martínez-Preciado A. H., Parra R., Aldao C. M., Ponce M. A. Novel CO₂ and CO gas sensor based on nanostructured Sm₂O₃ hollow microspheres // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. Vol. 202. C. 1220–1228.
6. Zheng X., Kang F., Huang C., Lv S., Zhang J., Peng H. Enhanced photocatalytic capacity of ZnS–ZnO–Sm₂O₃ composites for the removal of dyes and antibiotics in visible light region // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2020. Vol. 88. P. 186–195.
7. Lee J. Synthesis of Samarium-Cobalt Sub-micron Fibers and Their Excellent Hard Magnetic Properties // Frontiers in Chemistry. 2018. Vol. 6. P. 18.
8. Tang H., Mamakhel M. A. H., Christensen M. High coercivity SmCo₅ synthesized with assistance of colloidal SiO₂ // Scientific Reports. 2021. Vol. 11. № 1. P. 4682.
9. Абдурахмонов О.Э., Алисултанов М.Э., Вертаева Д.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г. Химический метод синтеза нанопорошков Nd₂Fe₁₄B // Химическая промышленность сегодня. 2022. Т. 1. С. 14–25.
10. Abdurakhmonov O.E., Alisultanov M.E., Yurtov E.V., Savchenko E.S., Savchenko A.G. Synthesis of nanopowders Nd₂Fe₁₄B by chemical method // International Journal of Nanotechnology. 2024. Vol. 21. № 1/2. C. 3–16.
11. Nejad S. J., Golzary A. Experimental Design for the Optimization of Hydrothermal Synthesis of Samarium Oxide (Sm₂O₃) Nanoparticles under Supercritical Water Condition // International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2011. C. 243–247.
12. Ullah N. Photo-promoted in situ reduction and stabilization of Pd nanoparticles by H₂ at photo-insensitive Sm₂O₃ nanorods // Journal of Colloid and Interface Science. 2022. Vol. 607. C. 479–487.
13. Shi L., Dong G., He D. Influence of preparation parameters on catalytic performance of samaria in isosynthesis // Catalysis Communications. 2007. Vol. 8. № 3. C. 359
14. Michel C. R. Novel CO₂ and CO gas sensor based on nanostructured Sm₂O₃ hollow microspheres // Sensors and Actuators B: Chemical. 2014. Vol. 202. C. 1220–1228.
15. Zhu W. Effect of the thermodynamic properties of W/O microemulsions on samarium oxide nanoparticle size // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 340. № 1. C. 119–125.

УДК 544.77

Газимзянов Р.И., Сударев А.В., Мурашова Н.М.

Использование микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол – капроновая кислота – керосин – вода для переработки медь-содержащих гальванических шламовГазимзянов Руслан Ильдарович – аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии; zimgaru@gmail.com

Сударев Андрей Владимирович – студент 4 курса бакалавриата;

Мурашова Наталья Михайловна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

Для переработки гальванических шламов была предложена обратная микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия – n-бутанол – капроновая кислота – керосин – вода, содержащая 1,5 М экстрагента капроновой кислоты. На модельной системе с частицами CuO размером в миллиметры, десятки микрометров и десятки нанометров был продемонстрирован размерный эффект при микроэмульсионном выщелачивании. Изучена кинетика выщелачивания меди из микрометровых частиц при различных температурах.

Ключевые слова: микроэмульсионное выщелачивание, оксид меди(II), размерный эффект

The use of microemulsion in the sodium dodecyl sulfate – butanol – caproic acid – kerosene – water system for processing copper – containing galvanic sludge

Gazimzyanov R.I., Sudarev P.P., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

For the processing of galvanic sludge, a reverse microemulsion was proposed in the sodium dodecyl sulfate – n-butanol – caproic acid – kerosene – water system containing 1.5 M of caproic acid extractant. The dimensional effect of microemulsion leaching was demonstrated on a model system with CuO particles measuring millimeters, tens of micrometers and tens of nanometers. The kinetics of copper leaching from micrometer particles at various temperatures has been studied.

Keywords: microemulsion leaching, copper(II) oxide, dimensional effect

Введение

Гальванические шламы – это пастообразная масса, состоящая из гидроксидов и оксидов тяжелых металлов, получаемая при обработке раствором гидроксида натрия либо гидроксида кальция сточных вод гальванических производств. Основными способами утилизации гальваношламов, образующихся в процессах очистки реагентными методами, считаются:

- использование в промышленности строительных материалов для производства кирпича, бетона, асфальтобетона и компонентов строительной керамики;
- использование в производстве фриттовых глазурей;
- переработка методами гидрометаллургии, в частности с помощью выщелачивания, сполучением концентрированных растворов солей цветных металлов [1].

Для извлечения цветных металлов из вторичного техногенного сырья был предложен метод микроэмульсионного выщелачивания. Микроэмульсии – термодинамически устойчивые системы с характерным размером капель в единицы нанометров, состоящие из двух ограниченно смешивающихся друг с другом жидкостей, мицеллообразующего поверхностно-активного вещества (ПАВ) и часто второго ПАВ (со-ПАВ). Диаметр капель микроэмульсии составляет от нескольких нанометров до десятков нм. Микроэмульсии в качестве наноструктурированных носителей реагентов могут использоваться для

разработки и усовершенствования различных химико-технологических процессов, в том числе для выщелачивания [2]. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из сырья путём его контакта с экстрагент-содержащей микроэмульсией. После выщелачивания твёрдая фаза отделяется и целевые компоненты из микроэмульсии реэкстрагируются. Метод был успешно опробован при извлечении меди из образца гальванического шлама в микроэмульсию, содержащую керосин, воду, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия и ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту в качестве экстрагента [3]. На примере модельной системы с оксидом меди (II) было показано извлечение меди с помощью микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода, содержащих в качестве экстрагента капроновую кислоту [4].

Промышленные гальванические шламы могут представлять собой твердые частицы различных размеров, от миллиметровых до субмикронных и наноразмерных. Целью данной работы является изучение кинетики выщелачивания меди из частиц оксида меди(II) различной дисперсности с помощью микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – n-бутанол – капроновая кислота – керосин – вода, а также исследование влияния температуры на кинетику выщелачивания меди из частиц оксида меди(II) микрометрового размера.

Экспериментальная часть

В качестве системы, моделирующей гальванические шламы разной дисперсности, были использованы: порошок CuO с миллиметровыми

частицами («ча»), размер частиц 3-5 мкм), порошок CuO с микронными частицами («ч», размер частиц 5–75 мкм, $d_{ср} = 23$ мкм), нанопорошок оксида меди (не менее 99.8 мас.% оксидных фаз CuO и Cu₂O, диаметр 92 ± 3 нм, ООО «Передовые порошковые технологии» (Россия).

Для получения микроэмульсий использовали додецилсульфат натрия (Химмед, не менее 95% основного вещества), бутанол-1 (Кемикал лайн, «ч»), капроновая кислота (Acros organics, 99%), керосин («осветительный»). Приготовление микроэмульсии проводилось путем смешивания рассчитанного количества воды, бутанола-1, додецилсульфата натрия, капроновой кислоты и керосина. Состав микроэмульсии содержащей 1,5 моль/л экстрагента, был следующий (мас. %): додецилсульфат натрия - 9,8; бутанол-1 - 13,34; капроновая кислота - 18,61; вода - 24,46; остальное – керосин. Гидродинамический диаметр каплей использованной в работе микроэмульсии, определенный методом динамического светорассеяния (Zetasizer Nano ZS, Malvern, Великобритания) был 11,0 нм

Выщелачивание проводили в закрытой колбе при температурах 50°C, 70°C и 80°C при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 10 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали пробы микроэмульсии, в которых определяли содержание меди. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы центрифугировали со скоростью 3500 об/мин в течение 35 мин. Медь реэкстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством 10 % (мас.) раствора азотной кислоты. Содержание меди в водной фазе определяли фотометрическим методом по окрашиванию купризном с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2 при длине волны 590 нм. Полученные результаты по выщелачиванию меди из частиц различного размера (миллиметры, десятки микрометров и десятки нанометров) представлены на рис. 1.

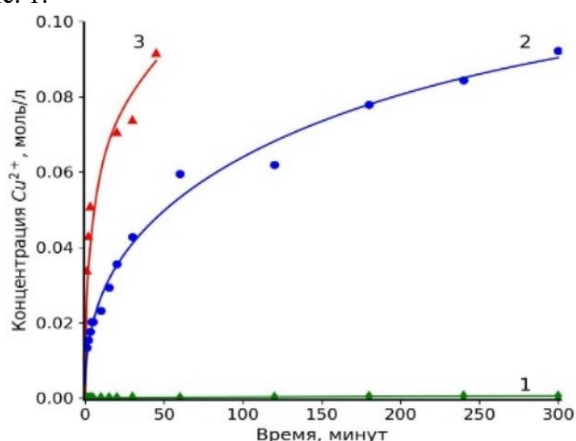


Рис. 1. Зависимость концентрации меди в микроэмульсии от времени выщелачивания при

$T=80^{\circ}\text{C}$ для: 1 – миллиметровых частиц оксида меди(II); 2 – микрочастиц оксида меди(II); 3- наночастиц оксида меди(II)

Как можно заметить из рис. 1, скорость выщелачивания меди сильно зависит от дисперсности твердых частиц. Использование частиц миллиметрового размера не позволяет достичь высоких результатов извлечения меди с помощью микроэмульсионного выщелачивания, концентрации меди в микроэмульсии были порядка 1 ммоль/л. Для частиц микронного и нанометрового размера достигаются достаточно высокие концентрации меди в микроэмульсии – порядка 90 ммоль/л (примерно 5,8 г/л по меди). Такие концентрации меди уже подходят для дальнейшего выделения меди сорбционными или экстракционными методами.

Наилучше результаты выщелачивания были получены для нанометровых частиц. Концентрация меди в микроэмульсии за 45 минут выщелачивания при использовании нанометрового CuO была соизмерима с концентрацией меди при 5 ч выщелачивании из частиц микронного размера. Степень извлечения меди после получаса микроэмульсионного выщелачивания для миллиметрового оксида меди (II) составила - 0,082 %, для микрометрового оксида меди (II) – 17,1 %, а для нанометрового оксида меди (II) – 29,58 %.

На рис. 2 продемонстрировано, что на скорость выщелачивания меди также значительно влияет температура. Серия экспериментов проводилась на частицах оксида меди (II) микрометрового размера. Концентрация меди в микроэмульсии после 5 часов микроэмульсионного выщелачивания при температуре 50°C составляет – 43 ммоль/л (примерно 2,75 г/л по меди), а при температуре 80 °C – 92 ммоль/л (примерно 5,85 г/л по меди). Степень извлечения меди при температуре 50°C составляет – 17,34 %, при 70°C – 26,1 % а при температуре 80°C – 36,88 %.

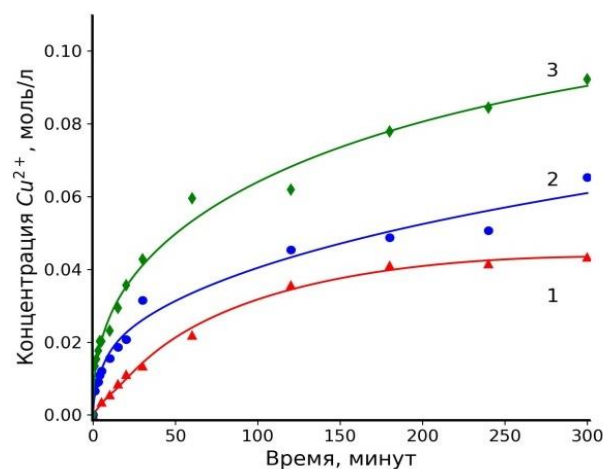


Рис. 2. Зависимость концентрации меди в микроэмульсии от времени выщелачивания из микрометровых частиц оксида меди(II) для температур: 1 – 50°C; 2 – 70°C; 3- 80°C

По начальным линейным участкам кинетических кривых была рассчитана скорость выщелачивания, константа скорости и эффективная энергия активации процесса (рис. 3). Начальная скорость процесса составила для 50 °С 0.0781 мин⁻¹ для 70 ° 0.116 мин⁻¹ для 80 °С 0.138 мин⁻¹. Эффективная энергия активации составила 18 кДж/моль, это значение соответствует диффузионному режиму протекания процесса выщелачивания.

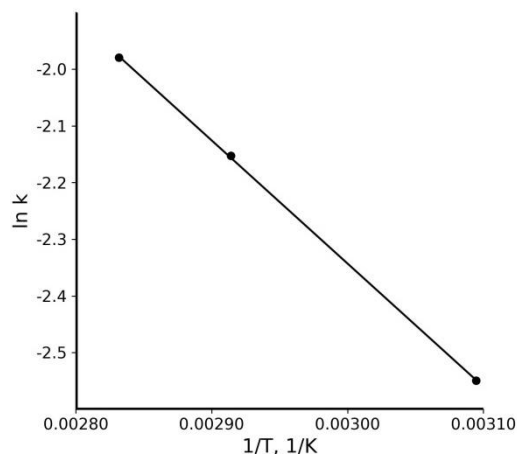


Рис 3. Зависимость логарифма константы скорости от обратной температуры.

Заключение

Таким образом, на модельной системе с частицами CuO различной дисперсности был продемонстрирован размерный эффект при микроэмульсионном выщелачивания, а также изучено влияние температуры на процесс микроэмульсионного выщелачивания. Для проведения микроэмульсионного выщелачивания

рекомендуется использовать твердое сырье с микронным и нанометровым размером, частицы размером в миллиметры не подходят. Скорость выщелачивания значительно возрастает с увеличением температуры. Наиболее эффективное извлечение меди из микрометровых частиц оксида меди (II) достигается при температуре процесса 80 °С. Повышение температуры более 80 °С представляется нецелесообразным, поскольку будет идти испарение керосина и воды. Полученные результаты могут служить основой для разработки нового метода переработки медь-содержащих гальванических шламов.

Список литературы

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 36-2017 «Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов». Москва. Бюро НДТ. 2017 г. 228 с.
2. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69.
3. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Юртов Е.В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. 2011. №7. С. 405-410.
4. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т.93. №2. С. 249-256.

УДК 544.35+539.21

Загоскин П.С., Никулин К.А., Королёва М.Ю.

Сорбция нефтяных эмульсий высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами Fe_3O_4

Загоскин Павел Станиславович – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, sulphurs@yandex.ru

Никулин Кирилл Алексеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская площадь, дом 9

Были исследованы сорбционные свойства образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированного магнитными наночастицами магнетита размером 18 ± 2 нм. Скорость сорбции образцами магнитных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащими 5 мас.% Fe_3O_4 , уменьшалась от $0,78 \pm 0,10$ до $0,16 \pm 0,05$ кг/(м²·с) с увеличением доли водной фазы эмульсии от 0 до 75 об.%, а для образца содержащего 20 мас.% Fe_3O_4 от $0,61 \pm 0,10$ до $0,32 \pm 0,05$ кг/(м²·с) с увеличением доли водной фазы эмульсии от 0 до 75 об.% соответственно.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, магнитный пористый полимер, магнитные наночастицы Fe_3O_4 , высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола

Sorption of crude oil emulsions with a highly porous poly(styrene-divinylbenzene) with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

Zagoskin P.S., Nikulin K.A., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The sorption properties of samples of a highly porous poly(styrene-divinylbenzene) modified with magnetic magnetite nanoparticles with a size of 18 ± 2 nm were investigated. The rate of sorption by samples of magnetic highly porous styrene and divinylbenzene copolymers with 5 wt.% Fe_3O_4 decreased from 0.78 ± 0.10 to 0.16 ± 0.05 kg/(m²·s) with an increase in the fraction of the aqueous phase of the emulsion from 0 to 75 vol.%, and for a sample with 20 wt.% Fe_3O_4 from 0.61 ± 0.10 to 0.32 ± 0.05 kg/(m²·s) with an increase in the fraction of the aqueous phase of the emulsion from 0 to 75 vol.%, respectively.

Keywords: oil-water emulsion, magnetic porous polymer, magnetic nanoparticles Fe_3O_4 , highly porous poly(styrene-divinylbenzene)

Введение

Аварийные разливы нефтепродуктов представляют собой серьезную экологическую угрозу, вызванную не только быстрым распространением нефтяных пленок по поверхности водоёмов, но и образованием обратных водонефтяных эмульсий различной вязкости [1].

Устранение последствий аварийных разливов — это комплексный процесс, включающий как механические методы, так и сорбционные материалы, способные эффективно удалять тонкие нефтяные пленки с водной поверхности. Среди сорбционных материалов можно выделить высокопористые полимеры, получаемые путем полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [2]. Преимуществами сорбционного метода является возможность модифицировать сорбент, например внедрять в полимерную матрицу магнитные наночастицы еще на этапе получения. Магнитные свойства сорбционного материала упрощают сбор отработанного сорбента с поверхности водоёмов. При этом помимо магнитных свойств магнитные наночастицы влияют на устойчивость исходных высококонцентрированных обратных эмульсий, что значительно повышает применимость метода получения высокопористых сорбентов [3].

Сорбционный материал, используемый для сбора нефтепродуктов с поверхности воды должен обладать гидрофобными свойствами, плавучестью и селективностью по отношению к нефтепродуктам различной вязкости для того, чтобы эффективно удалять тонкие нефтяные пленки, а также собирать и разделять водонефтяные эмульсии различной вязкости [4].

Экспериментальная часть

В данной работе было проведено исследование зависимости сорбционных характеристик высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащих магнитные наночастицы Fe_3O_4 , от концентрации наночастиц. Предметом исследования выступали обратные водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.%. Данные нефтяные эмульсии получали методом диспергирования нефти (Танеко, Россия) и бидистиллированной воды в течение 5 мин со скоростью 1200 об/мин при помощи верхнеприводной мешалки IKA EUROSTAR power control-visc P1.

Магнитные наночастицы магнетита были получены методом со-осаждения с применением ультразвуковой ванны. В качестве прекурсоров использовались соли железа FeSO_4 и FeCl_3 в мольном соотношении 1:2. Высокопористые сополимеры

стирола и дивинилбензола были получены путём полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий, в органической фазе которых были предварительно диспергированы магнитные наночастицы Fe_3O_4 , концентрация которых приведена относительно массы сомономеров стирола и дивинилбензола.

На рисунке 1 представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), магнитных наночастиц Fe_3O_4 и высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего в полимерной матрице наночастицы Fe_3O_4 . Полученные путем со-осаждения магнитные наночастицы имели средний размер 18 ± 2 нм.

На рисунке 1б показана пористая структура открытого типа сополимера стирола и дивинилбензола. Благодаря взаимосвязанной

структуре пор и гидрофобной поверхности пор сорбируемая жидкость может проникать внутрь полимерной матрицы, а за счет включенных в полимерную сетку магнитных наночастиц разработанный сорбент может быть легко удален с поверхности воды и транспортирован для последующей переработки.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые сорбции нефти, воды и водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 25, 50, 75 об.%. В качестве сорбента были взяты высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола содержащие магнитные наночастицы Fe_3O_4 в количестве 5 и 20 мас.%. Сравнение сорбционных характеристик нефтепродуктов с кривой сорбции воды позволяет оценить эффективность сорбентов, а также косвенно определить их гидрофобность.

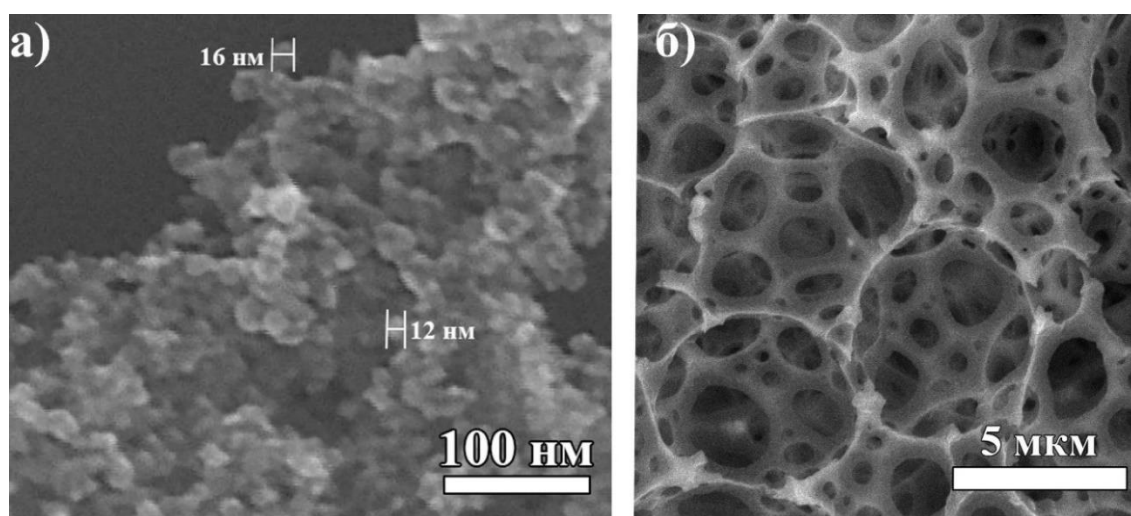


Рис. 1. СЭМ-изображения магнитных наночастиц Fe_3O_4 (а) и высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего 5 мас.% Fe_3O_4 , (б)

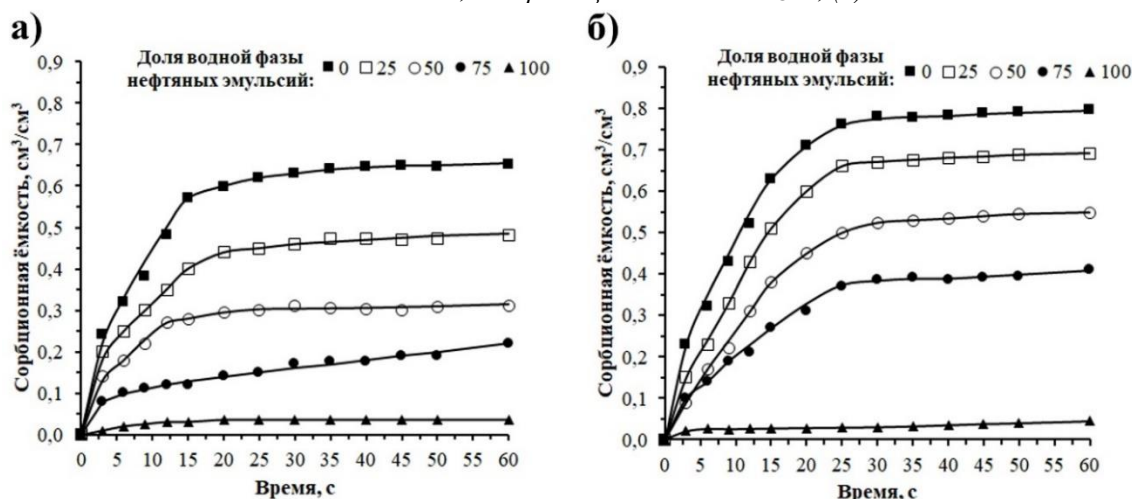


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола, содержащими магнитные наночастицы Fe_3O_4 в количестве 5 мас.% (а) и 20 мас.% (б).

На рисунке 2 видно, что скорость сорбции уменьшалась по мере увеличения доли водной фазы в обратных водонефтяных эмульсиях. Это связано в первую очередь с увеличением вязкости сорбируемой жидкости. Видно, что количество частиц,

включенных в полимерную матрицу сорбента, не влияло на общую зависимость скорости сорбции нефтепродуктов с различной вязкостью. Тем не менее, сорбционная ёмкость высокопористого сорбента, содержащего 20 мас.% магнитных наночастиц Fe_3O_4 ,

достигалась быстрее по сравнению с образцами, содержащими 5 мас.% магнитных наночастиц. Высокопористые полимеры, содержащие магнитные наночастицы, эффективно поглощали нефтепродукты с различной вязкости, при этом количество поглощенной воды было значительно меньше, что говорит о возможности применения данных материалов для удаления нефти и водонефтяных эмульсий с поверхности воды.

Для сравнения сорбционных характеристик использовались два ключевых параметра сорбционная ёмкости и скорость сорбции. Расчет скорости сорбции проводился по начальным участкам кинетических кривых. В таблице 1 представлены скорости сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола содержащие магнитные наночастицы Fe_3O_4 .

Таблица 1. Скорость сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола содержащими магнитные наночастицы Fe_3O_4 в количестве 5 мас.% и 20 мас.%

Доля водной фазы в нефтяных эмульсиях, об.%	Содержание магнитных наночастиц, мас.%	
	5	20
	Скорости сорбции в начальный момент времени, кг/(м ² с)	
100	0,03	0,10
75	0,16	0,32
50	0,47	0,47
25	0,68	0,52
0	0,78	0,61

В таблице 1 видно, что скорость сорбции в начальный период времени увеличивалось в зависимости от уменьшения доли водной фазы в обратных водонефтяных эмульсиях, что связано с уменьшением вязкости сорбируемой жидкости.

Сравнивая высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие внутри полимерной матрицы магнитные наночастицы Fe_3O_4 , можно заметить, что скорость сорбции воды в случае 20 мас.% магнитных наночастиц выше по сравнению с образцом, содержащим 5 мас.% Fe_3O_4 , что обусловлено гидрофильностью наночастиц магнетита. Также видно, что скорость сорбции высоковязкой водонефтяной эмульсии с долей водной фазы 75 об.% в начальный период времени была выше у образца, содержащего магнитные наночастицы Fe_3O_4 в количестве 20 мас.%, по сравнению с образцом, содержащим 5 мас.% наночастиц. При этом, можно

заметить, что в начальный период времени скорость сорбции низковязких водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 25 и 50 об.%, а также неэмульгированной нефти выше по сравнению с образцом содержащим 20 мас.% Fe_3O_4 .

Если обратить внимание на кинетические кривые сорбции на рисунке 2а, видно, что через 15 с после начала сорбции наблюдается заметное уменьшение скорости сорбции. Также на рисунке 2б видно, что несмотря на незначительно отличающуюся скорость сорбции в начальный период времени эффективность сорбционного материала с более высокой концентрацией наночастиц выше за счет более быстрого заполнения.

Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что внедрение большего количества магнитных наночастиц Fe_3O_4 внутрь полимерной матрицы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола значительно повышает эффективность полимерного сорбента за счет более высокой сорбционной ёмкости и наличия магнитных свойств, что положительно повлияет на применимость данных сорбентов в реальных условиях и возможность последующего сбора отработанного сорбента.

Список литературы

1. Romanova Y.N., Koroleva M.Y., Musina N.S., Maryutina T.A. Rheology of gel-containing water-in-crude oil emulsions // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 226 – 211757.
2. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27. – № 6(146). – С. 128-131.
3. Широких С.А., Клевцова Е.О., Савченко А.Г., Королёва М.Ю., Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий с магнитными наночастицами и структура высокопористых полимеров, образующихся из таких эмульсий // *Коллоидный журнал*. – 2021. – Т. 83. – № 6. – С. 727-737.
4. Щербakov В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли (стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 12(181). – С. 40-42.

УДК 544.77

Зошик М.М., Пономарева Е.М., Мурашова Н.М.

Влияние биологически активных веществ на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь – масел – вода

Зошик Мария Михайловна – магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; klukva1998@rambler.ru.

Пономарева Евгения Михайловна – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна - д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

namur_home@mail.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследовано влияние терпентинного масла, камфорного масла, а также горчичного порошка на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода. Показано, что внесение в образец 4,2 мас.% терпентинного масла увеличивало вязкость жидкокристаллической композиции в среднем в 2,8 раз в сравнении с контрольным образцом. Введение 4,2 мас.% камфорного масла уменьшало вязкость жидких кристаллов в среднем в 1,3 раза в сравнении с контрольным образцом. Внесение 5 мас.% горчичного порошка увеличивало вязкость в среднем в 3,3 раза в сравнении с контрольным образцом.

Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, лецитин, вязкость

Influence of biologically active substances on viscosity of liquid crystals in the system lecithin – oil mixture – water

Zoschik M.M., Ponomareva E.M., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of turpentine oil, camphor oil, and insoluble mustard powder on the viscosity of liquid crystals in the system lecithin - oil mixture - water was investigated. It is shown that introduction of 4.2 wt.% of turpentine oil into the sample increased the viscosity of liquid crystal composition in average 2.8 times in comparison with the control image. Incorporation of 4.2 wt.% camphor oil decreased the liquid crystal viscosity by an average of 1.3 times compared to the control sample. Incorporation of 5 wt.% mustard powder increased the viscosity by an average of 3.3 times compared to the control sample.

Keywords: lamellar liquid crystals, lecithin, viscosity

Введение

В настоящее время разработка новых носителей для лекарственных веществ, позволяющих увеличивать их эффективность и сохранять стабильность, является перспективным и востребованным направлением в нанотехнологии и фармацевтической промышленности. В последние годы возрос интерес к жидким кристаллам, как носителям лекарственных веществ, так как они обладают способностью солюбилизировать как маслорастворимые, так и водорастворимые соединения, а также включать в свой состав твердые частицы. Жидкокристаллические системы относятся к самоорганизующимся структурам поверхностно-активных веществ, к их достоинствам можно отнести термодинамическую стабильность и высокую устойчивость, и, как следствие, долгий срок хранения, а также простоту изготовления. Как носители лекарственных соединений жидкие кристаллы дают возможность инкапсулировать самые разные биологически активные вещества, защищают их от деградации под действием внешних факторов, а также обеспечить контролируемое пролонгированное высвобождение [1].

Важным параметром жидкокристаллической композиции как носителя биологически-активных веществ является ее биосовместимость. Для

улучшения этого свойства в качестве сырья для приготовления жидких кристаллов могут быть использованы безопасные ПАВ природного происхождения. Таким сырьем выступает лецитин – наиболее известное поверхностно-активное вещество, распространенное в живой природе. Он относится к классу фосфолипидов и является основным структурным компонентом клеточных мембран. Используется в пищевой, косметической, фармацевтической промышленности как эмульгатор и диспергирующий агент. Также лецитин способен образовывать бимолекулярные пленки, везикулы и липосомы, жидкие кристаллы, микроэмульсии и органогели [2].

Жидкие кристаллы лецитина обладают относительно высокой вязкостью, что затрудняет их введение внутривенно и внутримышечно, но они являются перспективными системами для трансдермальной доставки лекарственных веществ. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии был предложен состав жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – масло чайного дерева – вода для применения в качестве носителя масло- и водорастворимых биологически активных веществ [3].

При создании систем для трансдермальной доставки лекарственных веществ из жидких кристаллов следует учитывать их реологические

свойства. Особое внимание уделяется вязкости, так как от этого параметра зависит скорость высвобождения лекарственного компонента.

Целью данной работы является изучение влияния биологически-активных веществ на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – жирное растительное масло – эфирное масло – вода. Были выбраны вещества, способные усилить микроциркуляцию и оказать местный согревающий эффект.

Материалы и методы

Жидкие кристаллы получали по методике, разработанной на кафедре наноматериалов и нанотехнологии [1]. Для получения образца готовили две части – водную и масляную. Водную часть получали, смешивая половину расчетного количества лецитина с бидистиллированной воды в течение 1 часа до получения гомогенной смеси. Масляную часть получали, смешивая половину расчетного количества лецитина со смесью масел при 37 °C в течение 3 часов до гомогенности. После чего водную и масляную часть соединяли и перемешивали до получения жидкокристаллической системы. Образцы исследовали методом поляризационной микроскопии, микроскоп Axiostar plus (Zeiss, Германия). Текстура всех образцов соответствовала ламеллярной структуре.

Кривые течения были получены с помощью вискозиметра Haake Viscotester iQ при температуре 25 °C в режиме контролируемой скорости сдвига в интервале скоростей сдвига 0,01-1 с⁻¹. В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям. С увеличением скорости сдвига вязкость снижается в сотни раз.

Результаты и их обсуждение

Для получения образцов использовали соевый лецитин (фосфолипидный концентрат с содержанием фосфолипидов не менее 97 мас.%, в том числе лецитин 22 %). На рисунке 1 приведены зависимости вязкости жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – терпентинное масло – вода от скорости сдвига. Образцы содержали 2,1 мас.% и 4,2 мас.% терпентинного масла. Контрольный образец вместо терпентинного масла содержал 4,2 мас.% эфирного масла чайного дерева.

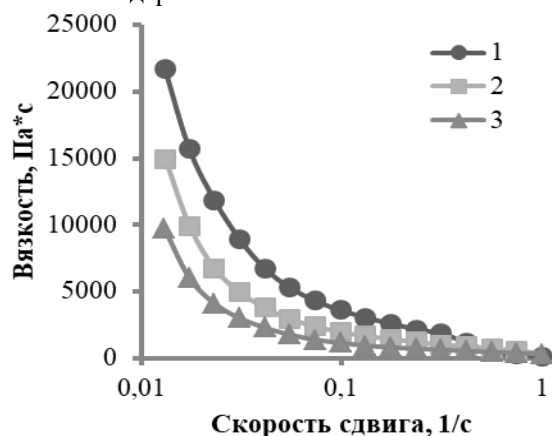


Рис. 1 Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих терпентинное масло. Содержание

терпентинного масла в образце, мас. %: 1 – 4,2; 2 – 2,1; 3 – 0 (контрольный образец). T=25°C

На рисунке 2 представлено сравнение вязкости образцов с различным содержанием терпентинного масла при разных скоростях сдвига.

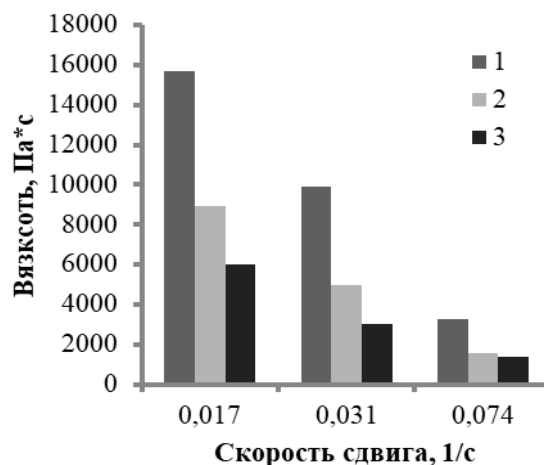


Рис. 2 Вязкость образцов жидких кристаллов при разных скоростях сдвига. Содержание терпентинного масла в образце, мас. %: 1 – 4,2; 2 – 2,1; 3 – 0 (контрольный образец). T=25°C

Таким образом, внесение 2,1 мас.% и 4,2 мас.% терпентинного масла увеличивало вязкость образцов в среднем в 1,7 раза и в 2,8 раза соответственно в сравнении с контрольным образцом, содержащим 4,2 мас.% масла чайного дерева.

На рисунке 3 представлены кривые течения образцов, содержащих камфорное масло. Внесение 4,2 мас.% камфорного масла вместо масла чайного дерева снижало вязкость жидкокристаллической композиции в среднем в 1,3 раза в сравнении с контрольным образцом.

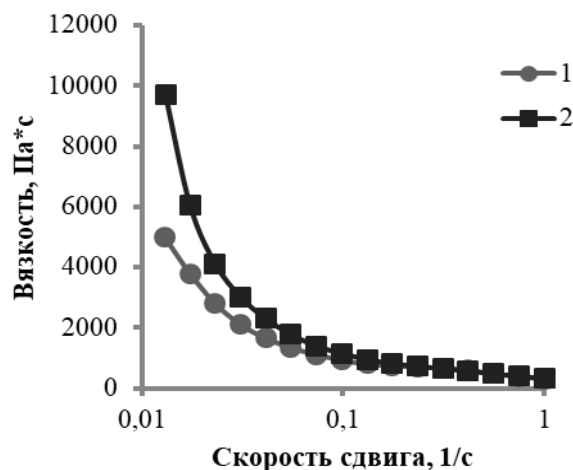


Рис. 3 Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих камфорное масло. Содержание камфорного масла в образце, мас. %: 1 – 4,2; 2 – 0 (контрольный образец). T=25°C

На рисунке 4 представлены кривые течения образцов жидких кристаллов с внесенным горчичным порошком. Внесение 5 мас.% горчичного порошка

увеличивало вязкость жидких кристаллов в среднем в 3,3 раза в сравнении с контрольным образцом.

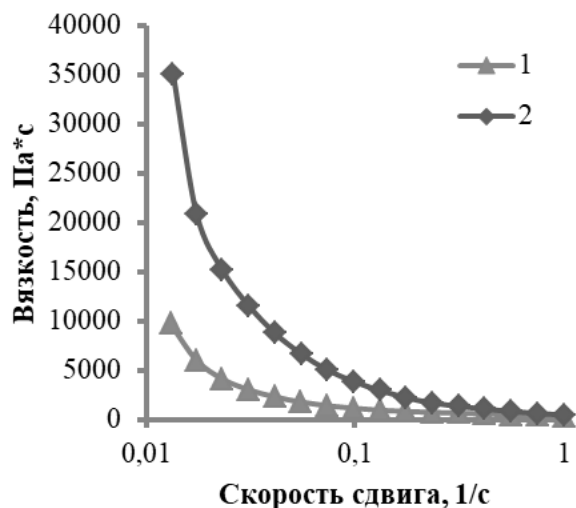


Рис. 4 Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих горчиный порошок. Содержание горчиного порошка в образце, мас. %: 1 – 4,2; 2 – 0 (контрольный образец). $T=25^{\circ}\text{C}$

Закключение

Таким образом, при разработке носителей для доставки лекарственных веществ на основе жидких кристаллов лецитина необходимо учитывать, что внесение различных биологически-активных веществ может приводить как к возрастанию, так и уменьшению вязкости композиции. Полученные результаты помогут в разработке композиций с согревающим и усиливающим микроциркуляцию действием на основе ламеллярных жидких кристаллов лецитина.

Список литературы

1. Мурашова Н. М., Новикова А. А. Жидкие кристаллы как носители лекарственных веществ в системах «лецитин-растительное масло-эфирное масло-вода» //Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2022. – Т. 22. – №. 2. – С. 32-41.
2. Щипунов Ю. А. Самоорганизующиеся структуры лецитина //Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – №. 4. – С. 328-349.
3. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ. Патент RU № 2623210 (Россия) от 19.04.2016.

УДК 544.77.052.21

Казьмина В.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

Лиофилизация наноструктурированных липидных частиц с олеиновой кислотой и парафином

Казьмина Валерия Александровна – магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева; kzmnnvel@yandex.ru.

Широких Анастасия Дмитриевна – ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были исследованы дисперсии наноструктурированных липидных частиц с олеиновой кислотой и парафином, стабилизированные Tween 60 и Span 60, полученные методом температурной инверсии фаз. Изучено влияние соотношения твердого и жидкого липидов в составе дисперсной фазы на средние размеры наночастиц, агрегативную и седиментационную устойчивость их дисперсий. Показано, что после лиофилизации и последующего редиспергирования практически не наблюдается изменения дисперсности систем с олеиновой кислотой и парафином, их агрегативная и седиментационная устойчивость сохраняется более 30 сут.

Ключевые слова: наноструктурированные липидные частицы, стабильность наноструктурированных липидных носителей, парафин, агрегация, седиментация, лиофилизация.

Lyophilization of nanostructured lipid particles with oleic acid and paraffin

Kazmina V.A., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

We studied nanostructured lipid carriers with oleic acid and paraffin stabilized Tween 60 and Span 60. Lipid particles were prepared by the phase inversion temperature method. The influence of lyophilization and ratio of solid and liquid lipid on the average particle sizes, the aggregation and sedimentation stability of the dispersions was studied. It was shown, there is practically no change in the dispersion of systems with oleic acid and paraffin in the process of lyophilization, their aggregative and sedimentation stability remains for more than 30 days.

Keywords: nanostructured lipid particles, nanostructured lipid carriers, stability of nanostructured lipid carriers, paraffin, aggregation, creaming, lyophilization.

Введение

Наноструктурированные липидные носители (НЛН) лекарственных соединений – это наночастицы, состоящие из биосовместимых липидов и стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Дисперсная фаза таких систем состоит из смеси твердого и жидкого липидов, что отличает их от других липидных частиц для адресной доставки. Включение жидкого липида в состав НЛН способствует разупорядочению кристаллической структуры. Это благоприятно влияет на инкапсулирование лекарственных средств в носители и позволяет предотвратить их неконтролируемое высвобождение, которое характерно для твердых липидных наночастиц вследствие перекристаллизации в процессе хранения [1-3]. Таким образом, НЛН обладают рядом преимуществ по сравнению с другими носителями и являются перспективной альтернативой для адресной доставки терапевтических агентов.

Поскольку необходимым критерием для биомедицинского применения НЛН является нетоксичность компонентов, входящих в их состав, то липидной матрицей служат биосовместимые и биоразлагаемые липиды, а в качестве стабилизаторов отдают предпочтение неионогенным ПАВ [4-7].

В процессе хранения жидких дисперсий НЛН возможна потеря агрегативной и седиментационной устойчивости [1-2], поэтому системы подвергают сублимационной сушке (лиофилизации). Таким образом, целью работы было изучение влияния лиофилизации на дисперсность и стабильность таких систем.

В работе были получены дисперсии липидных наночастиц и исследовано влияние соотношения твердого и жидкого липидов на седиментационную и агрегативную устойчивость дисперсий и размер НЛН. В качестве дисперсной фазы использовали смесь парафина и олеиновой кислоты (ОлК), концентрацию которой варьировали от 0 до 100 мас.% от дисперсной фазы. Дисперсионной средой выступал раствор NaCl с концентрацией 0,9 мас.%. Для стабилизации НЛН использовали смесь неионогенных ПАВ Span 60 и Tween 60 (12,5 об.%) в мольном соотношении 1:0,76.

Дисперсии НЛН получали методом температурной инверсии фаз. Необходимое количество ОлК и парафина смешивали со смесью ПАВ и раствором NaCl. Затем смесь нагревали до 95 °С с последующим охлаждением на ледяной бане при интенсивном перемешивании. Полученные дисперсии подвергали лиофилизации (FreeZone 1L, Labconco, США).

Анализ размеров НЛН осуществляли методом динамического светорассеяния (Zeta SizerNano ZS, Malvern). Седиментационную устойчивость НЛН исследовали путем анализа светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения (Multiscan MS 20, DataPhysics).

Распределения частиц по размерам в системах до и после лиофильной сушки представлены на рис. 1.

Средний диаметр частиц в дисперсии НЛН, состоящей только из парафина, составил 80 ± 10 нм (рис. 1, а) и сохранялся на протяжении 30 сут. Лيوфилизация с последующим редиспергированием практически не оказывала влияния на средний размер полученных частиц, который был равен 70 ± 10 нм и оставался постоянным на протяжении времени наблюдения.

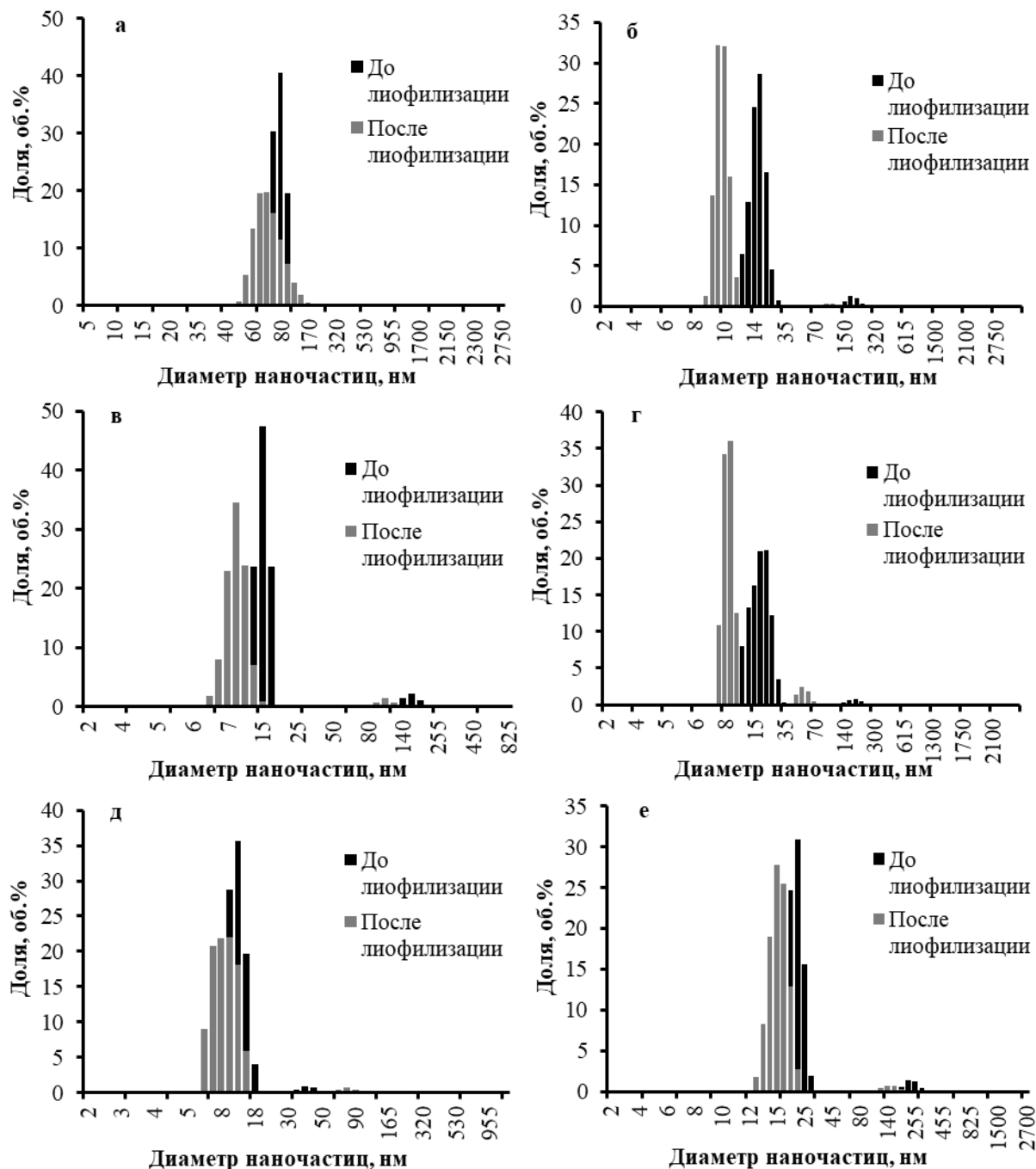


Рис. 2. Распределения по размерам наночастиц в дисперсиях НЛН с концентрацией ОлК: 0 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г), 80 (д) и 100 (е) мас.% от липидной фазы

При включении ОлК в состав НЛН с парафином на зависимостях появлялся небольшой пик, соответствующий агрегатам (рис. 1, б-д). Диаметр НЛН, дисперсная фаза которых состояла из комбинации парафина и ОлК (20-80 мас.%), составлял 15 ± 3 нм. На протяжении 30 сут происходило незначительное увеличение частиц до

25 ± 5 нм. Леофильная сушка не приводила к их укрупнению. После редиспергирования НЛН средние размеры частиц были равными 10 ± 3 нм и оставались неизменными более 30 сут.

Диаметры наночастиц, состоящих только из ОлК, составляли 25 ± 5 и 15 ± 5 нм до и после лиофилизации, соответственно (рис. 1, е). Однако в

лиофилизованной дисперсии происходило некоторое снижение агрегативной устойчивости: за 30 сут размеры наночастиц увеличивались до 40 ± 5 нм.

Свежеполученные, а также высушенные и редиспергированные дисперсии НЛН с различным соотношением ОлК и парафина сохраняли седиментационную устойчивость более 30 сут. На

рис. 2 представлены распределения интенсивности отраженного монохроматического света по высоте столба дисперсии НЛН с концентрацией ОлК 60 мас.% в составе дисперсной фазы. Для других рассмотренных систем результаты выглядели аналогично.

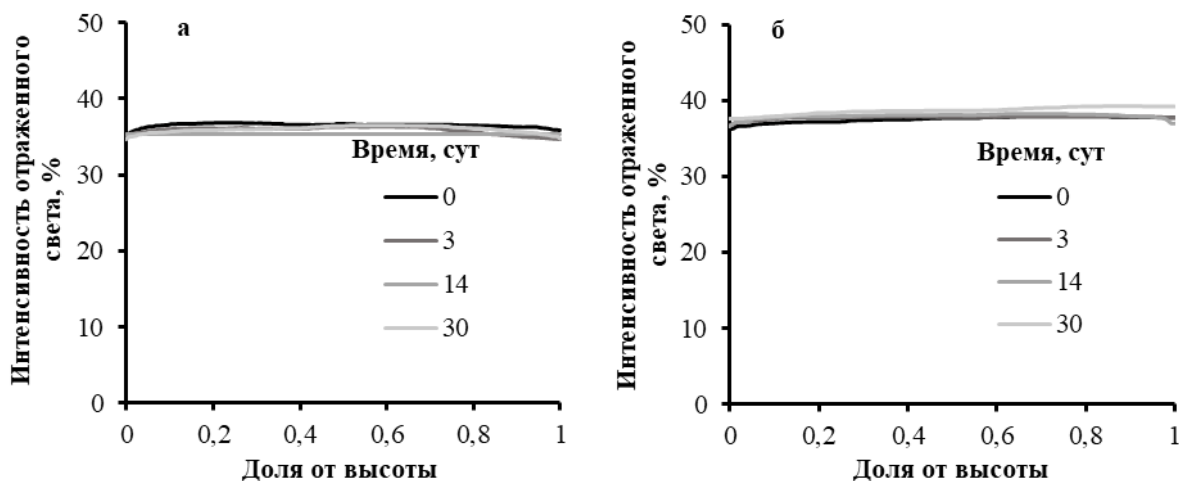


Рис. 3. Распределения интенсивности отраженного монохроматического света по высоте столба дисперсии НЛН с концентрацией ОлК 60 мас.% от липидной фазы до (а) и после (б) лиофилизации с течением времени

Таким образом, установлено, что лиофилизация дисперсий НЛН с ОлК и парафином не приводила к необратимой агрегации наночастиц. Свежеполученные и редиспергированные системы сохраняли агрегативную и седиментационную устойчивость более 30 сут.

1. Широких А.Д., Гурулёва Ю.А., Маринец Е.А., Королёва М.Ю. Липидные наночастицы для инкапсулирования и доставки лютеина // Коллоидный журнал. – 2023. – Т. 85. – № 5. – С. 705-714.

2. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM). – 2023. – С. 87-87.

3. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y., Ivanov V.K., Popova N.R. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles //

Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2023. – Vol. 14 (1). – P. 89–97.

4. Наговицына Т. Ю., Фадеева Е. Ю., Королёва М. Ю. Получение прямых наноземульсий, стабилизированных смесью неионогенных ПАВ // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27. – № 6. – С. 110-113.

5. Казьмина В.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю. Влияние стеарата цинка на устойчивость наноземульсий, стабилизированных Tween 80 и Span 80 // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 9. – С. 126-128.

6. Широких А. Д., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Влияние стеарата алюминия на стабильность наноземульсий на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 8. – С. 115-117.

7. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.

УДК 541.18

Баринаова Д.Д., Башлаев Л.А., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

Свойства покрытия стекла материалом межфазных образований в гетерогенных жидкостных системах с органическими кислотами

Баринаова Дарья Дмитриевна – студент 4-го курса химико-технологического факультета;

Башлаев Леонид Александрович – магистрант 1 курса химико-технологического факультета;

Голубина Елена Николаевна – доктор химических наук, профессор кафедры «Фундаментальная химия»;
Elena-Golubina@mail.ru.

Кизим Николай Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»;

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Новомосковск, 301650, ул. Дружбы, дом 8.

В статье показана возможность получения наноструктурированных материалов при межфазном синтезе на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей в системах с солями d- и f-элементов в водной фазе и органическими кислотами (стеариновая, миристиновая, олеиновая, ди-(2-этилгексил)фосфорная) в неводном разбавителе. Установлено, что в этих системах может быть получен материал межфазных образований, который может быть перенесен на стеклянную пластину. Краевой угол материала, перенесенного на стеклянную подложку, может иметь величину от 82 до 138°. Представлено изменение рельефа поверхности материала на стекле во времени. Выяснено влияние внешних факторов на смачиваемость покрытия стекла материалом межфазных образований. Материал на основе солей олеиновой кислоты всегда является гидрофильным.

Ключевые слова: наночастицы, смачиваемость, краевой угол, межфазный синтез, рельеф поверхности.

Properties of glass coating with interphase formation material in heterogeneous liquid systems with organic acids

Barinova D.D., Bashlaev L.A., Golubina E.N., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russian Federation

The article shows the possibility of obtaining nanostructured materials through interfacial synthesis at the interface of two immiscible liquids in systems with salts of d- and f-elements in the aqueous phase and organic acids (stearic, myristic, oleic, di-(2-ethylhexyl)phosphoric) in the non-aqueous phase thinner. It has been established that in these systems a material of interfacial formations can be obtained, which can be transferred to glass plastic. The contact angle of the material transferred to the glass substrate can range from 82 to 138°. The change in the surface relief of the material on glass over time is presented. The influence of external factors on the wettability of a glass coating with interfacial material has been clarified. Material based on oleic acid salts is always hydrophilic.

Keywords: nanoparticles, wettability, contact angle, interfacial synthesis, surface topography.

Введение

Разработка способов получения водоотталкивающих покрытий находится в центре внимания исследователей [1-3]. Изменение свойств поверхности может быть достигнуто или путем введения в композицию водоотталкивающей добавки, или осуществляя модифицирование поверхности изделия уже готовым материалом. Создание водоотталкивающих покрытий осуществляется с помощью изменения наноструктуры поверхности или ее химического состава [4]. Одним из методов получения гидрофобных материалов является межфазный синтез (технология «снизу-вверх»). В результате гетерофазной реакции на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей образуются наночастицы, которые являются «первокирпичиками» для создания наноматериала [5-7]. Водоотталкивающие покрытия нередко могут терять это способность ввиду частичной или полной потери гидрофобных свойств, вызванной потерей гидрофобизирующей добавки [9], появлением дефектов под действием термического или

химического воздействия [8], разрушением топографических элементов поверхности покрытия. Поэтому важными являются знания рельефа поверхности и возможные его изменения со временем.

Цель настоящей работы – получение гидрофобных покрытий на основе солей органических кислот d- и f-элементов, формирующихся в результате самосборки на межфазной поверхности двух несмешивающихся жидкостей, и выяснение влияния внешних факторов на смачивающуюся способность материала.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использованы хлориды металлов: Pr(III), Ho(III), Yb(III), Zn(II), Ba(II), Ni(II) квалификации 99,9%, органические растворители: гептан, толуол, 1,2-дихлорэтан, хлороформ и кислоты (стеариновая, миристиновая, олеиновая, ди-(2-этилгексил)фосфорная) квалификации «х.ч.».

Методика получения и извлечения материала межфазных образований описана в [10].

Краевой угол определяли с помощью оптического анализатора контактного угла ОСА 25. Объем выдавливаемой капли воды 3 мкл. Измерение краевого угла проводили при комнатной температуре и относительной влажности воздуха в лаборатории 35 - 40% через 20 с после нанесения капли воды на поверхность.

Для построения рельефа поверхности и определения шероховатости использовали нанотехнологический комплекс NanoTutor.

Статистическая обработка экспериментальных данных показала, что ошибка эксперимента не превышала 10 %.

Результаты и их обсуждение

В результате химических реакций между солью *d*- или *f*-элемента и органической кислотой на межфазной границе образуются молекулы солей органических кислот, которые формируют наночастицы. Наночастицы в результате латерального взаимодействия образуют более крупные агрегаты, появляется пространственная сетка. Материал межфазных образований обладает хорошей адгезионной способностью и может быть перенесен на подложку способом подобным способу перенесения на носитель пленок Лэнгмюра - Блоджетт с межфазной поверхности жидкость - воздух.

Распределение частиц материала межфазных образований на примере одной из систем представлено на рис. 1. Нетрудно видеть, что в системе существуют фракции с размером частиц от 22 до 62 нм и преобладают частицы размером 32 нм.

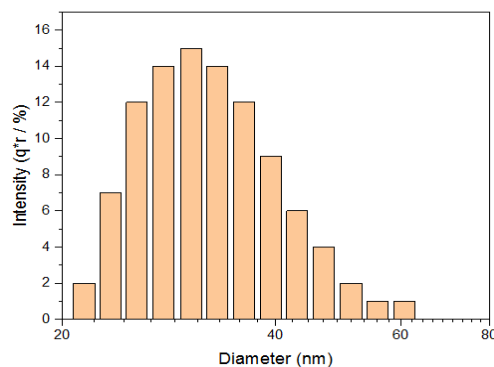


Рис. 1. Распределение частиц по размерам материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата иттербия

Рост пленки материала происходит, по-видимому, в режиме Фольмера – Вебера. Вначале появляются маленькие зародыши на «старой» поверхности, возникшей в результате самосборки, которые растут в большие островки конденсированной фазы (рис. 2). Островки растут за счет поступления наночастиц из зоны реакции. Проявляются нестационарные эффекты, ввиду влияния движения границы зародыша. Шероховатость на молекулярном уровне межфазной поверхности увеличивается за счет нормального роста зародышей. Форма меняется в процессе их роста (рис. 2). Зародыши удлиняются, образуя полосы. Изотропная поверхность переходит со временем в гофрированную (рис. 2а – 2г). Можно предположить, что формируемая поверхность обладает фрактальными свойствами.

С течением времени материал межфазных образований, адгезированный к стеклянной пластинке, становится более гидрофобным (табл. 1), что обусловлено увеличением шероховатости поверхности.

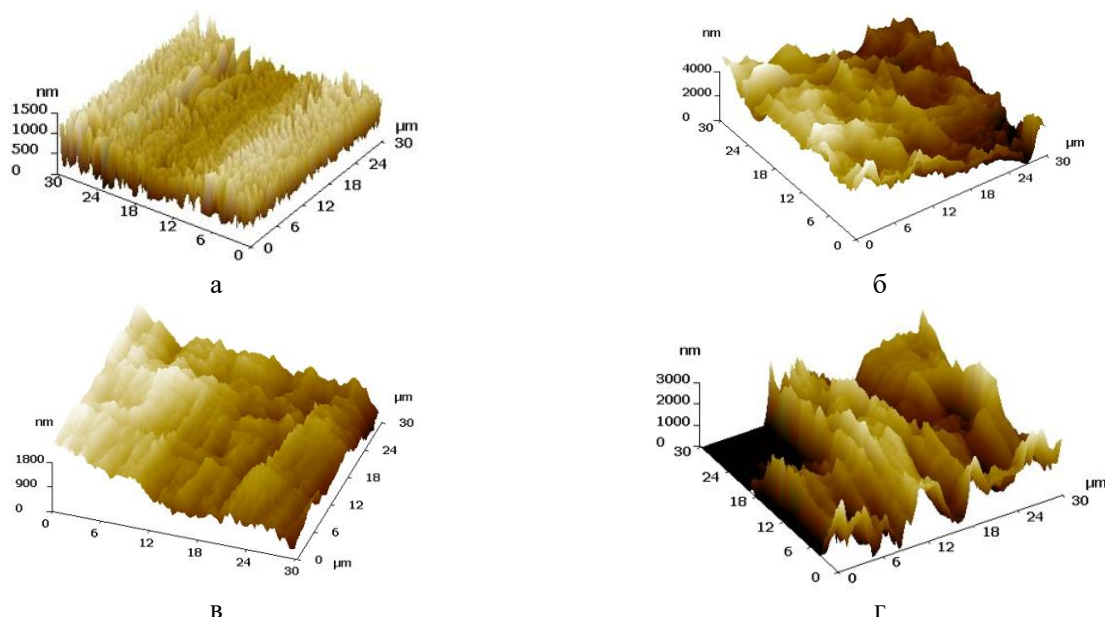


Рис. 2. СЭМ изображения микрорельефа поверхности материала межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластинку, полученных в системе водный раствор YbCl_3 / раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты в гептане за период времени (мин.): 10 – а, 20 – б, 40 – в, 60 – г

Таблица 1. Временные изменения размера наночастиц, шероховатости поверхности и краевого угла материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата иттербия, адгезированного к стеклянной пластинке

Время, мин	Наивероятный размер частиц, нм	Средняя арифметическая шероховатость (R_a), мм	Краевой угол, °
10	15	0,317	100 ± 3
20	25	0,460	102 ± 3
40	39	0,509	108 ± 3
60	56	1,039	119 ± 3

Влияние природы элемента, органической кислоты и растворителя на величину краевого угла представлено в табл. 2. Полученные данные показывают, что материал межфазных образований на основе стеаратов металлов обладает гидрофобностью, величина которой слабо зависит от природы металла, растворителя. Материал межфазных образований на основе олеатов металлов всегда является гидрофильным. По-видимому, различие свойств обусловлено строением молекулы кислоты. Углеводородная цепь насыщенных жирных кислот является прямой цепью, в то время как

углеводородная цепь ненасыщенных жирных кислот изогнута [11]. Более длинный углеводородный радикал молекулы стеариновой кислоты ($C_{17}H_{35}COOH$) по сравнению с таковым для молекулы миристиновой кислоты ($C_{13}H_{27}COOH$) приводит к более высоким значениям краевого угла. Материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов редкоземельных элементов иттриевой подгруппы, перенесенный на стеклянную пластинку, обладает более высоким значением краевого угла, чем материал того же металла на основе жирных кислот.

Таблица 2. Влияние состава материала межфазных образований, адгезированных к стеклянной пластинке, на величину краевого угла

Материал межфазных образований на основе	Растворитель	Краевой угол, °
ди-(2-этилгексил)фосфата иттербия	хлороформ	138 ± 5
	гептан	119 ± 3
	декан	125 ± 3
	толуол	82 ± 4
ди-(2-этилгексил)фосфата цинка	гептан	87 ± 4
стеарата иттербия	хлороформ	106 ± 3
	гептан	111 ± 3
	декан	102 ± 3
	толуол	110 ± 3
стеарата цинка	гептан	104 ± 3
олеата иттербия	гептан	82 ± 4
миристата иттербия	гептан	103 ± 3

Эксперименты по выяснению сохранности гидрофобных свойств покрытия стекла материалом межфазных образований на основе солей органических кислот показали их практическую неизменность в течение месяца.

Заключение

Межфазный синтез на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, содержащих соль *d*- или *f*- элемента (водная фаза) и органическую кислоту в неводном разбавителе (органическая фаза) позволяет получать материал межфазных образований, который можно переносить на подложку из твердого материала. Покрытие на стекле из этого материала обладает регулируемой смачиваемостью водой. Задавая состав системы (соль *d*- или *f*- элемента, органическая кислота, разбавитель) и условия проведения процесса (время синтеза) можно получить материал с величиной

краевого угла от 82 до 138°. Покрытие стекла материалом межфазных образований придает поверхности несмачиваемость.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области в сфере науки и техники ДС/104 от 27.09.2023 г. и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта "Лаборатория «умных» материалов и технологий" проект № FSSM-2024-0005.

Список литературы

- Емельяненко А.М. Супергидрофобные материалы и покрытия: от фундаментальных исследований до практических приложений // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 4. С. 375-379.
- Bin Yu, Huicong Liu, Haining Chen, Weiping Li, Liqun Zhu, Weitao Liang A wear and heat-resistant

hydrophobic fluoride-free coating based on modified nanoparticles and waterborne-modified polyacrylic resin // RSC Advance. 2023. № 7. P. 4542-4552.

3. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. Гидрофобизация неорганических материалов методом химического модифицирования поверхности // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. № 1. С. 5-19.

4. Кузина Е.А., Омран Ф.Ш., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. О важности подбора режима гидрофобизации для получения стойких супергидрофобных покрытий // Коллоидный журнал. 2023. Т. 85. № 1. С. 63–70.

5. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.

6. Kizim N.F., Golubina E.N. Interfacial synthesis of materials with specified hydrophobicity based on ree salts // Surface Review and Letters. 2023. V. 30. №. 2. P. 2350004-1 – 2350004-5.

7. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517-522.

8. Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // Advances in Colloid and Interface Science. 2017. V. 250. P. 132-157.

9. Barthwal S., Lee B., Lim S.-H. Fabrication of robust and durable slippery anti-icing coating on textured superhydrophobic aluminum surfaces with infused silicone oil // Applied Surface Science. 2019. V.496. ID 143677.

10. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Журнал физической химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 457-461.

11. Реутов О.А., Кури А.А., Бутин К.П. Органическая химия. Часть 4. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2004. - 726 с.

УДК 544.773.4

Мищенко Е.В., Кочемасов Ф.С., Королёва М.Ю.

Изучение стабильности твёрдых липидных наночастиц из абрикосового и соевого восков

Мищенко Екатерина Валерьевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии
mishchenkoek@list.ru;

Кочемасов Фёдор Сергеевич – студент 2 курса бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе представлены результаты исследования размеров твёрдых липидных наночастиц из абрикосового и соевого восков. Наночастицы были получены методом температурной инверсии фаз и стабилизированы смесью неионогенных ПАВ: Tween 60 и Span 60 с суммарной концентрацией 12,5 и 15,0 об.%. Наибольшую стабильность к агрегации и седиментации проявили суспензии твёрдых липидных наночастиц из абрикосового воска с суммарной концентрацией ПАВ 15 об.%.

Ключевые слова: твёрдые липидные наночастицы, температурная инверсия фаз, абрикосовый воск, соевый воск, наночастицы, трансдермальная доставка

Study of the stability of solid lipid nanoparticles made of apricot and soybean waxes

Mishchenko E.V., Kochemasov F.S., Koroleva M.Yu.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The study presents the results of the study of the sizes of solid lipid nanoparticles made of apricot and soy waxes. Nanoparticles were prepared by the method of temperature phase inversion and stabilized with nonionic surfactants: Tween 60, Span 60 with total concentrations of 12.5 and 15.0 vol.%. Solid lipid nanoparticles made of apricot wax with a total surfactant concentration of 15 vol.% showed the greatest stability.

Key words: solid lipid nanoparticles, temperature phase inversion, apricot wax, soy wax, nanoparticles, targeted delivery, transdermal delivery

На сегодняшний день одной из актуальных проблем является разработка носителей маслорастворимых лекарственных соединений (ЛС). Основной трудностью их применения является низкая растворимость в водной среде, что уменьшает их биодоступность. Потенциальным решением данной проблемы является использование твёрдых липидных наночастиц (ТЛН), которые получают из твёрдых при комнатной температуре липидов [1-3].

Липидное ядро частиц в некоторых случаях может представлять из себя переохлаждённый расплав, что позволяет увеличить количество инкапсулированных ЛС, однако это может являться и недостатком, так как при перекристаллизации может происходить не только нарушение стабильности частицы, но и преждевременное высвобождение ЛС. Создание частиц нанометрового размера, устойчивых к агрегации, остаётся главной проблемой использования ТЛН для адресной доставки липофильных ЛС [4-5].

В качестве липидной фазы ТЛН были выбраны абрикосовый и соевый воски, применяемые в косметической и медицинской промышленности – они обладают способностью увлажнять и предотвращать раздражение и покраснение кожи. Это делает данные воски перспективными материалами для создания систем трансдермальной доставки ЛС.

В данной работе были получены ТЛН из абрикосового и соевого восков методом температурной инверсии фаз. Для этого смесь из воска, поверхностно-активных веществ (ПАВ) и водного раствора 0,9 мас.% NaCl нагревали выше температуры

инверсии фаз. После этого резко охлаждали на ледяной бане. Для стабилизации частиц были использованы ПАВ полиэтиленгликольсорбитанмоностеарат — Tween 60 и сорбитанмоностеарат — Span 60. Во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода.

Были получены образцы с суммарной концентрацией ПАВ 12,5 и 15,0 об.%. Размер ТЛН измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano (Великобритания). Скорость обратной седиментации определяли по зависимостям обратного рассеивания света от высоты столба суспензии образцов от времени на DataPhysics Multiscan MS 20 (Германия).

На рис. 1а представлены распределения по размерам ТЛН из абрикосового воска с концентрацией ПАВ 12,5 об.%. Средний диаметр наночастиц оставался постоянным и равным 25 ± 7 нм в течение 1 сут, на 8 сут происходила коагуляция с образованием агрегатов размером 82 ± 23 нм. Обратное рассеивание света в образце оставалось также постоянным течение 3 сут, но уже после 7 сут наблюдалось уменьшение обратного светорассеяния в нижней части образца, что свидетельствует об частичном отслаивании водной фазы в результате обратной седиментации (рис. 1б).

На рис. 2а представлено распределение по размерам ТЛН из соевого воска с концентрацией ПАВ 12,5 об.%. Средний диаметр наночастиц составил 47 ± 10 нм. На 3 сут средний диаметр увеличился до 115 ± 25 нм. На 14 сут наблюдалось образование агрегатов размером 458 ± 119 нм. В данном образце уменьшение обратного рассеивания в нижней части

образца происходило уже на 2 сут, что говорит о меньшей седиментационной стабильности по сравнению с ТЛН из абрикосового воска с такой же концентрацией ПАВ (рис. 1б).

На рис. 3а и 3б. представлены распределения по размерам для ТЛН абрикосового и соевого восков соответственно, стабилизированных ПАВ с суммарной

концентрацией 15,0 об.%. Для ТЛН из абрикосового воска средний диаметр наночастиц составил 20 ± 5 нм. В течение 15 сут размер изменялся в пределах погрешности измерений. Средний размер наночастиц из соевого воска составлял 20 ± 5 нм в течение первых 7 сут. К 15 сут произошла коагуляция с образованием агрегатов со средним размером 110 ± 31 нм.

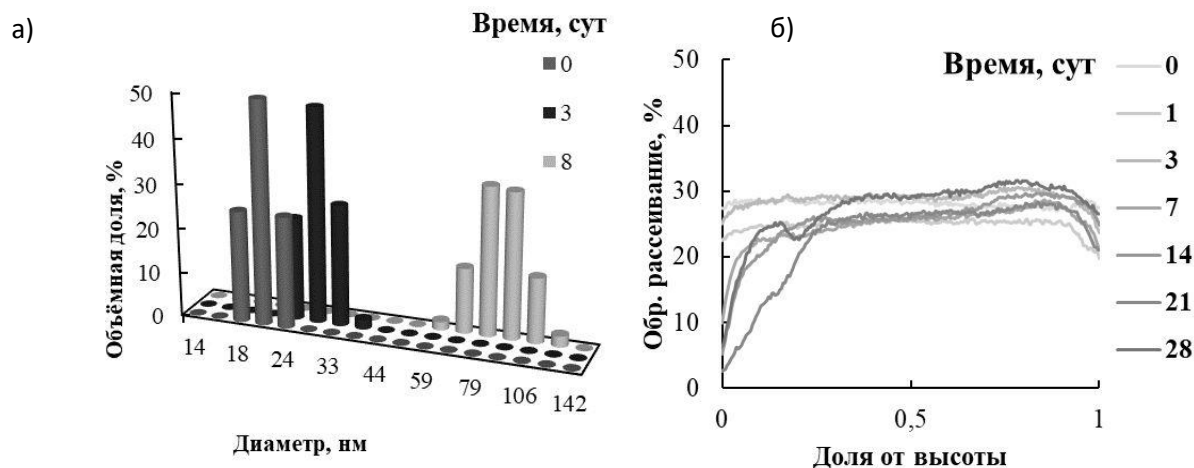


Рис. 1. Распределения ТЛН абрикосового воска по размерам от времени (а); профили обратного рассеивания света в суспензии ТЛН абрикосового воска (б). Суммарная концентрация ПАВ составляет 12,5 об.%

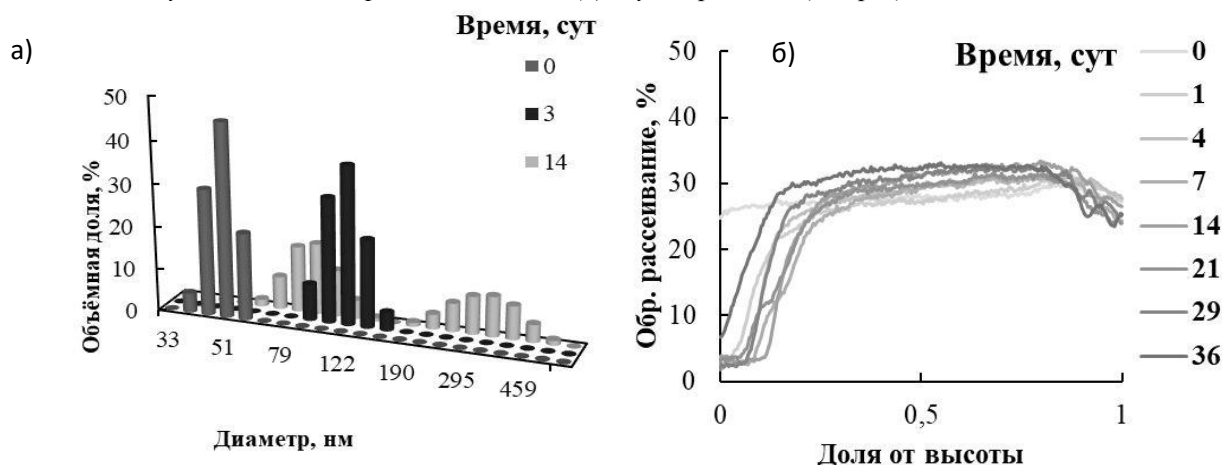


Рис. 2. Распределения ТЛН соевого воска с по размерам от времени (а); профили обратного рассеивания в суспензии ТЛН соевого воска (б). Суммарная концентрация ПАВ составляет 12,5 об.%

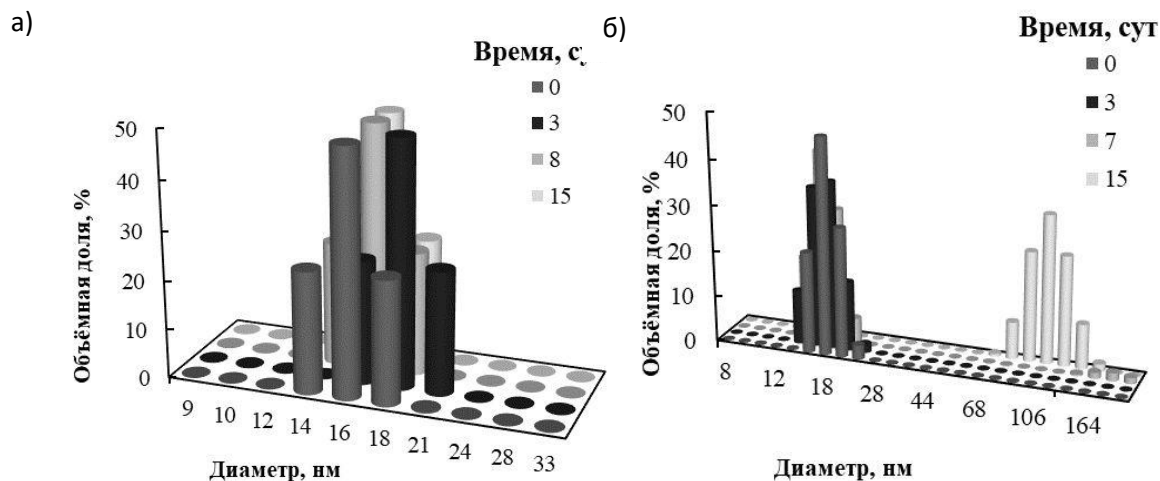


Рис. 3. Распределения ТЛН абрикосового (а) и соевого воска (б) по размерам от времени. Суммарная концентрация ПАВ составляет 15,0 об.%

Таким образом, было показано, что стабилизация ТЛН из абрикосового и соевых восков ПАВ с суммарной концентрацией 12,5 об. % приводит к образованию агрегативно и седиментационно неустойчивых систем. Увеличение концентрации ПАВ до 15,0 об.% приводит к увеличению устойчивости. Наибольшей стабильностью обладает суспензия ТЛН из абрикосового воска с суммарным содержанием ПАВ 15,0 об.% со средним диаметром наночастиц 20 нм.

Список литературы:

8. Koroleva M., Portnaya I., Mischenko E., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. Solid lipid nanoparticles and nanoemulsions with solid shell: Physical and thermal stability // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 610. pp. 61-69.
9. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with $\text{SiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // *Materials Chemistry and Physics*. 2017. V. 202. pp. 1-6.
10. Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants, and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51. pp. 125-132.
11. Mishchenko E.V., Timofeeva E.E., Artamonov A.S., Portnaya I.B., Koroleva M.Y. Nanoemulsions and nanocapsules with oleic acid // *Colloid J.* 2022. V.84. pp. 67–73.
12. Mirgorodskaya A. B., Koroleva M. Yu., Kushnazarova R. A., Mishchenko E. V., Petrov K. A., Lenina O. A., Vyshtakalyuk A. B., Voloshina A. D., Zakharova L.Ya. Microemulsions and nanoemulsions modified with cationic surfactants for improving the solubility and therapeutic efficacy of loaded drug indomethacin // *Nanotechnology*. 2022. V.33. pp. 1-28.
13. Mishchenko E. V., Gileva A. M., Markvicheva E. A., Koroleva M. Yu. Nanoemulsions and solid lipid nanoparticles with encapsulated doxorubicin and thymoquinone // *Colloid J.* 2023. V. 85 (5). pp. 619-628.
14. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Ivanov V.K., Popova N.R., Koroleva M.Yu. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2023. V. 14 (1). pp. 89-97.

УДК 544.773.32

Лебедева А.Н., Калиниченко А.А., Широких А.Д., Королёва М.Ю.

Твердые липидные наночастицы со стеариновой кислотой, парафином и астаксантином

Лебедева Анастасия Николаевна – магистр 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; a.nik.lebedeva@gmail.com.

Калиниченко Анна Александровна – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Широких Анастасия Дмитриевна – ассистент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 Москва, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследовано влияние инкапсулированного астаксантина на агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий твердых липидных наночастиц (ТЛН) со стеариновой кислотой и парафином, стабилизированных Tween 60 и Span 60. Было выявлено, что инкапсулирование астаксантина приводит к увеличению размеров частиц. При этом дисперсии ТЛН сохраняют агрегативную и седиментационную устойчивость.

Ключевые слова: твёрдые липидные наночастицы, стеариновая кислота, парафин, астаксантин.

Solid lipid nanoparticles with stearic acid, paraffin and astaxanthin

Lebedeva A.N., Kalinichenko A.A., Shirokikh A.D., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The article discusses the effect of encapsulated astaxanthin on the aggregative and sedimentation stability of the dispersions of solid lipid nanoparticles (SLN) with stearic acid and paraffin stabilized by Tween 60 and Span 60. The encapsulation of astaxanthin leads to an increase in the size of particles. However SLN dispersions maintain their aggregative and sedimentation stability.

Keywords: solid lipid nanoparticles, stearic acid, paraffin, astaxanthin.

Введение

Астаксантин – природный каротиноид, являющийся сильным антиоксидантом, который предотвращает развитие воспалительных процессов в биологических системах [1]. Он эффективен для лечения онкологических заболеваний, глазных воспалений, для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний [2]. Как и другие каротиноиды, астаксантин является липофильным соединением и обладает низкой биодоступностью. Этот недостаток можно преодолеть путём инкапсулирования астаксантина в ТЛН.

Благодаря своим размерам (10-1000 нм) ТЛН являются перспективными носителями активных соединений и могут быть использованы для адресной доставки [3]. Они повышают биодоступность и обеспечивают контролируемое высвобождение лекарственных веществ [4]. Однако инкапсулированные соединения могут оказывать влияние на агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий ТЛН [5].

Таким образом, целью работы являлось изучение влияния инкапсулированного астаксантина на агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсий ТЛН со стеариновой кислотой и парафином.

Экспериментальная часть

Дисперсии ТЛН получали методом температурной инверсии фаз. Астаксантин (1 мас.% от общей массы системы) предварительно растворяли в расплавленной смеси парафина и стеариновой кислоты. Дисперсная фаза липидных наночастиц состояла из парафина и стеариновой кислоты, в разном массовом соотношении. Дисперсионной средой выступал

физиологический раствор (0,15 М NaCl). Для стабилизации систем применяли 12,5 об.% смеси неионогенных ПАВ – Span 60 и Tween 60 в мольном соотношении 1:0,76.

Диаметр липидных наночастиц определяли с помощью Zetasizer Nano ZS (Malvern). Исследование седиментационной устойчивости дисперсий ТЛН с течением времени осуществляли путем анализа светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения на приборе Multiscan MS 20 (DataPhysics).

Дисперсии с парафином имели мономодальное распределение частиц по размерам. Средний диаметр частиц составлял 80 ± 5 нм. Инкапсулирование астаксантина приводило к незначительному увеличению размеров частиц ТЛН до 90 ± 15 нм (Рис. 1А). В дисперсиях ТЛН с парафином и стеариновой кислотой в массовом соотношении 1:1 наблюдалось бимодальное распределение частиц по размерам. При этом их размер составлял 40 ± 5 нм, агрегатов – 250 ± 30 нм. Инкапсулирование астаксантина в такие наночастицы приводило к их укрупнению до 190 ± 30 нм (Рис. 1Б). В дисперсиях ТЛН из стеариновой кислоты наблюдалось уменьшение диаметра частиц до 30 ± 5 нм. Инкапсулирование астаксантина так же приводило к увеличению размеров частиц до 190 ± 10 нм (Рис. 1В). Дисперсии ТЛН с парафином и стеариновой кислотой без и с инкапсулированным астаксантином сохраняли агрегативную устойчивость более 30 сут.

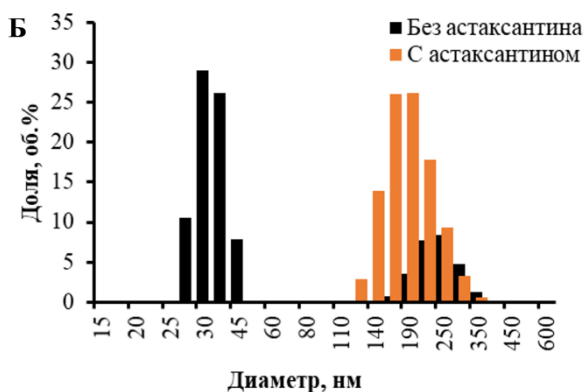
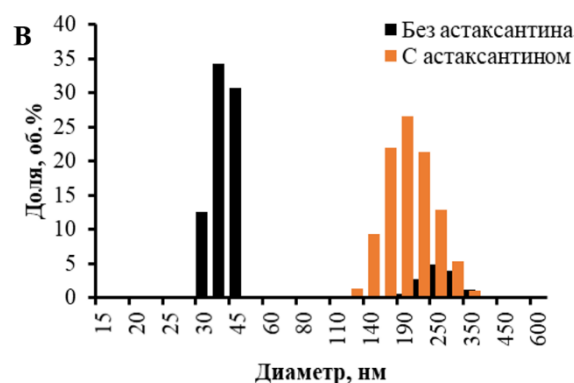
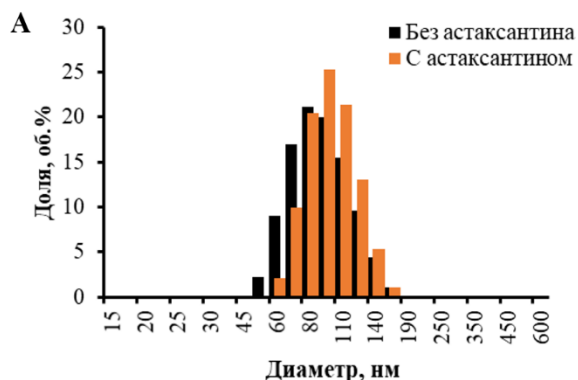


Рис. 1. Распределения по размерам липидных наночастиц с парафином и стеариновой кислотой в массовом соотношении 1:0 (А), 1:1 (Б) и 0:1 (В) без и с астаксантином

Кривые распределения интенсивности отраженного монохроматического света по высоте столба дисперсий ТЛН, содержащих стеариновую кислоту в липидной фазе с массовой долей от 0 до 1, не имели перегибов (Рис. 2 А, Б, В), что, вместе с данными, полученными на Zetasizer Nano ZS, свидетельствует о седиментационной и агрегативной устойчивости частиц на протяжении 30 сут. Инкапсулирование астаксантина не оказывало существенного влияния на седиментационную устойчивость ТЛН: дисперсии оставались стабильными на протяжении 30 сут (Рис. 2 Г, Д, Е).

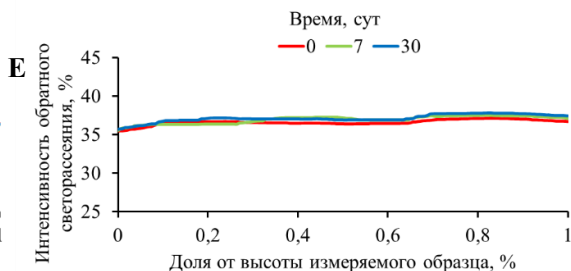
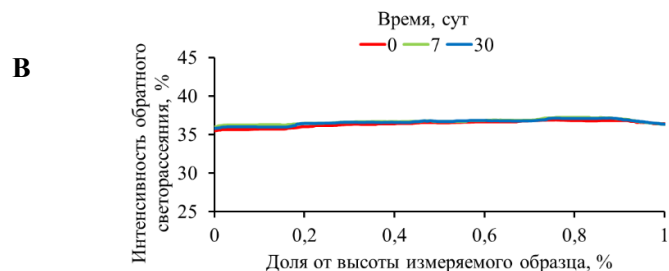
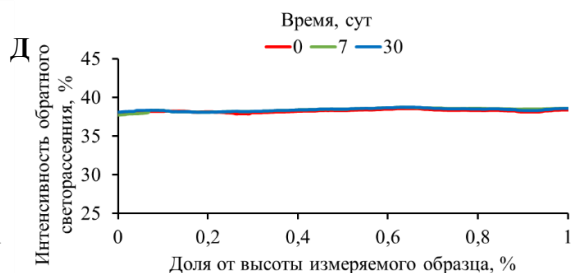
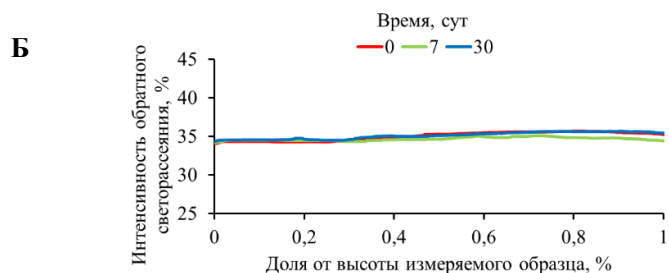
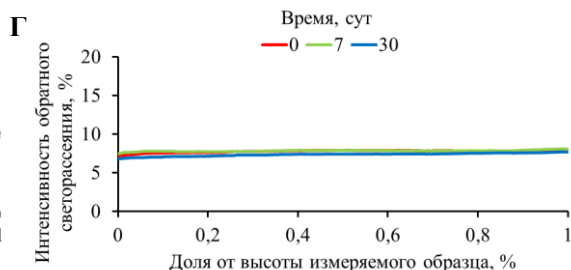
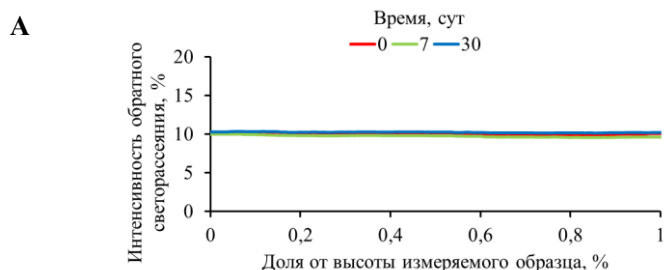


Рис. 2. Зависимость интенсивности обратного светорассеяния от высоты образца для дисперсии ТЛН с парафином и стеариновой кислотой в массовом соотношении 1:0 (А), 1:1 (Б) и 0:1 (В) и для дисперсии ТЛН с парафином и стеариновой кислотой в массовом соотношении 1:0 (Г), 1:1 (Д) и 0:1 (Е) с инкапсулированным астаксантином

Заключение

Таким образом, включение астаксантина в состав ТЛН приводило к увеличению размеров частиц со стеариновой кислотой и парафином, стабилизированных Tween 60 и Span 60. При этом дисперсии ТЛН с инкапсулированным астаксантином сохраняли агрегативную и седиментационную устойчивость частиц на протяжении 30 сут.

Список литературы

1. Широких А.Д., Лебедева А.Н., Караськов А.С., Королёва М.Ю. Влияние состава липидных наночастиц на биодоступность астаксантина // Труды VI Междун. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике (IC ССРСМ). – Казань: ИОФХ им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН – 2023. – С. 87.
2. Ambati R.R., Moi P.S., Ravi S. Astaxanthin: Sources, Extraction, Stability, Biological Activities and Its Commercial Applications—A Review // *Mar Drugs*. – 2014. – No. 12(1). – P. 128–152.
3. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // *Успехи химии*. 2012. – Т. 81. – №. 1. – С. 21-43.
4. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y., Ivanov V.K., Popova N.R. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* – 2023. – V. 14(1). – P. 89–97.
5. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20. – No. 15. – P. 10369-10377.

УДК 535.442

Некрасов В.М., Степанова У.А., Шарапаев А.И., Мурадова А.Г.

Получение пигментов на основе фотонных коллоидных структур полистирола с красителем кислотным черным С

Некрасов Виталий Михайлович – магистрант 2 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, vitalij_nekrasov@mail.ru;

Степанова Ульяна Алексеевна – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; uljana_stepanova@mail.ru;

Шарапаев Александр Игоревич – старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии; a.sharapaev@gmail.com;

Мурадова Айтан Галандар кызы – кандидат химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии; aytanmuradova@gmail.com;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20.

Пигменты на основе коллоидных кристаллов со структурным цветом имеют большой потенциал применения в косметике и текстиле. Однако цвета коллоидных кристаллов из материалов с невысоким значением показателя преломления или без добавленного черного поглотителя обычно выглядят бледными. В данной работе были получены наночастицы полистирола с красителем кислотным черным С и сформованы на их основе пленки с четким структурным цветом и высокой цветовой контрастностью, широкими углами обзора при окружающем освещении. Путем измельчения коллоидных кристаллов были получены порошки, сохраняющие структурную окраску. Цвет пигментов может быть настроен изменением размеров наночастиц полистирола, а также введением различного количества кислотного черного красителя С, который усиливает цветовой контраст, подавляя некогерентное рассеяние.

Ключевые слова: пигменты, структурный цвет, полистирол, коллоидные кристаллы, краситель кислотный черный С

Preparation of pigments based on photonic colloidal structures of polystyrene with acid black C dye

Nekrasov V.M., Stepanova U.A., Sharapaev A.I., Muradova A.G.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Pigments based on colloidal crystals with a structural color have great potential for use in cosmetics and textiles. However, the colors of colloidal crystals made of materials with a low refractive index or without an added black absorber usually look pale. In this work, polystyrene nanoparticles with acidic black C dye were obtained, and films with a clear structural color and high color contrast, wide viewing angles in ambient light were formed on their basis. By grinding colloidal crystals, powders were obtained that retain their structural color. The color of the pigments can be adjusted by changing the size of the polystyrene nanoparticles, as well as by introducing various amounts of acid black C dye, which enhances color contrast by suppressing incoherent scattering.

Key words: pigments, structural color, polystyrene, colloidal crystals, acid black C dye

Введение

Пигменты широко используются в повседневной жизни, начиная от продуктов питания и одежды и заканчивая косметикой и красками. В развитых странах существует тенденция запрещения пигментов, содержащих тяжелые металлы и канцерогенные вещества, в соответствии с юридически обязательными правилами [1]. Ввиду этого создаётся потребность создания пигментов из безопасных и доступных материалов. Одним из таких направлений является получение пигментов на основе опалов полистирола [2]. Полистирол является доступным полимером, давно зарекомендовавшим себя как основной модельный объект в разработке фотонных коллоидных систем. Основной проблемой внедрения пигментов, созданных на основе опалов, является некогерентного рассеяние на таких структурах и зависимость цвета от угла падения света [3]. Подавление некогерентного рассеяния за счёт введения поглотителей света позволит сделать структурную окраску более выраженной, а также

придать цвета оптически изотопным дефектным частям структуры опалов. Решение проблемы некогерентного рассеяния в опалах, приводящих к потере цвета, позволит получить на базе полистирола большое количество разнообразные цветных пигментов.

Существует большое количество материалов, способных поглощать свет, которые внедряют в фотонные коллоидные системы для улучшения насыщенности цвета и контрастности. К таким материалам относятся оксид графена [4], углеродные нанотрубки [5], углеродная сажа [6], черный оксид титана TiO_{2-x} [7], магнетит [8].

В качестве поглотителя также можно использовать красители, в частности краситель кислотный черный С (ККЧ), который широко применяется в текстильной промышленности.

Таким образом, в данной работе будут получены опалы полистирола с добавлением поглотителя ККЧ

и исследована динамика изменения их цвета при увеличении концентрации ККЧ.

Экспериментальная часть

Наночастиц ПС были получены методом эмульсионной полимеризации. Для этого на первом этапе 60 мл деионизированной воды заливали в круглодонную трехгорлую колбу объемом 100 мл, оснащенную обратным холодильником, и продували азотом в течение 15 минут при перемешивании (120 об/мин) для удаления кислорода из реактора. Далее добавляли додецилсульфат натрия (ДСН) в количестве от 0,008 до 0,04 г и перемешивали в течение 10 минут со скоростью около 300 об/мин, поддерживая атмосферу азота. На втором этапе в реакционную смесь вводили 8 мл очищенного от ингибитора полимеризации стирола и нагревали при перемешивании. При достижении температуры 80 °С в реакционный раствор вводили инициатора полимеризации – 0,15 г персульфата аммония, растворенного в 2 мл воды, и выдерживали в течение 4-5 часов при скорости перемешивания 350 об/мин и температуре 80 °С в атмосфере азота. Полученный золь ПС охлаждали и хранили для последующего использования.

Коллоидные кристаллы ПС получали из его золь методом выпаривания растворителя. На подложку наносили золь ПС и выпаривали при 70 °С в течение 25 минут. В результате происходило формирование опала, имеющего интенсивное окрашивание при освещении источником видимого света. Для получения окрашенных коллоидных кристаллов ПС перед выпариванием в золь с учётом концентрации ПС вводился краситель кислотный черный С (ККЧ). Были получены коллоидные кристаллы ПС, покрытые ККЧ с концентрациями 0,5 и 1,5 мас. %.

Определение размера и ζ -потенциала частиц было реализовано с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano.

Результаты и обсуждение

В работе были получены золи частиц ПС, стабилизированные ДСН. Исследовано влияние концентрации ДСН на средний размер и ζ -потенциал частиц ПС.

На рис. 1 представлено распределение частиц ПС по размерам, определенного с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano. С уменьшением концентрации ДСН с 0,43 до 0,14 г/л средний размер частиц увеличивался с 105 нм до 630 нм. При этом полидисперсность частиц ПС возрастала с увеличением среднего размера.

По анализу ζ -потенциала частиц ПС в зависимости от концентрации ДСН было выявлено, что все золи частиц ПС являются агрегативно устойчивыми. Также было определено, что при уменьшении концентрации ДСН ζ -потенциал частиц возрастал с -37,4 мВ до -27,8 мВ. Средние размеры и значения ζ -потенциала приведены в таблице 1.

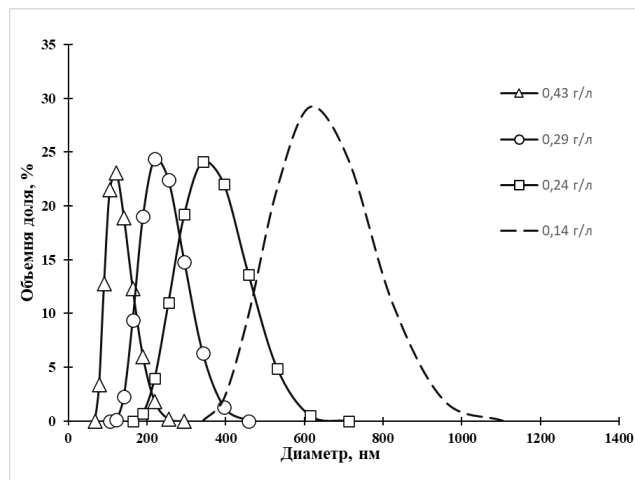


Рис. 1. Распределения по размерам частиц полистирола при различной концентрации ДСН

Таблица 1. Результаты исследований частиц ПС

Концентрация ДСН г/л	Средний диаметр частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
0,57	105	-37,4
0,43	130	-35,7
0,36	220	-31,7
0,29	235	-31,2
0,21	355	-29,1
0,14	630	-27,8

Интенсивная опалесценция при $\theta = 0^\circ$ (угол между нормалью и падающим на поверхность опала лучом) из представленных образцов возможна только для частиц размером 220 и 235 нм. Полученные данные соотносятся с теоретическими, для которых в соответствии с уравнением Брэгга-Снелла для частиц прямого опала ПС длина волны света, отражаемого коллоидным кристаллом, равна:

$$\lambda = 2 \frac{d_{hkl}}{m} \sqrt{n_{\text{eff}}^2 - \sin^2 \theta} \quad (1)$$

где m - порядок дифракционного максимума,

n_{eff} - эффективный показатель преломления коллоидной структуры,

θ - угол падающего света, измеренный от нормали, d_{hkl} – межплоскостное расстояние.

Были получены пигменты с разным оттенком в зависимости от размера частиц ПС (220 нм и 235 нм) и массовой доли добавляемого в коллоидный кристалл темного поглотителя (рис.2).

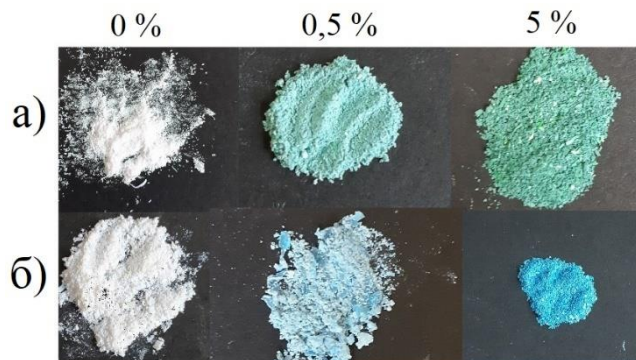


Рис. 2. Пигменты на основе ПС: а) Частицы ПС размером 235 нм с разным содержанием ККЧ в мас. %; б) Частицы ПС размером 220 нм с разным содержанием ККЧ в мас. %

Без добавления ККЧ структурная окраска не наблюдалась вследствие некогерентного и многократного рассеяния. При добавлении ККЧ, путем понижения общей интенсивности отражаемого света, структурная окраска пигмента проявлялась. Цвет получаемых пигментов не зависел от угла между источником света и наблюдателем и не менялся при измельчении. Таким образом, модель рассеяния света в полученных коллоидных кристаллах близка к модели рассеяния в фотонном стекле.

Заключение

В данной работе были получены коллоидные кристаллы ПС с размерами частиц от 105 до 630 нм в зависимости от концентрации ДСН. Показано, что интенсивная опалесценция наблюдается для частиц ПС с размерами 220 и 235 нм. Введение темного поглотителя (красителя кислотного черного С) в коллоидные кристаллы ПС позволило улучшить структурную окраску, обусловленную дифракцией на упорядоченных фрагментах коллоидного кристалла, а также проявить окраску измельченных фрагментов, которые имеют только ближний порядок. В

результате получены пигменты зеленого и голубого цвета на основе коллоидных кристаллов ПС с размерами частиц ПС 220 и 235 нм.

Список литературы

1. Sakai M., Seki T., Takeoka Y. Colorful Photonic Pigments Prepared by Using Safe Black and White Materials: research-article // ACS Sustain. Chem. Eng. American Chemical Society. – 2019. – Vol. 7, № 17. – P. 14933–14940.
2. Yang X. et al. Production of Structural Colors with High Contrast and Wide Viewing Angles from Assemblies of Polypyrrole Black Coated Polystyrene Nanoparticles // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, № 25. – P. 16289–16295
3. Takeoka Y. Angle-independent structural coloured amorphous arrays // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22, № 44. – P. 23299–23309.
4. Lee C.H. et al. Effect of graphene oxide inclusion on the optical reflection of a silica photonic crystal film // RSC Adv. 2018. – Vol. 8, № 30. – P. 16593–16602.
5. Li F. et al. Hydrophilic modification of multi-walled carbon nanotube for building photonic crystals with enhanced color visibility and mechanical strength // Molecules. – 2016. – Vol. 21, № 5. – P. 17–19.
6. Josephson D.P., Miller M., Stein A. Inverse opal SiO₂ photonic crystals as structurally-colored pigments with additive primary colors // Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie. – 2014. – Vol. 640, № 3–4. – P. 655–662.
7. Feng L. et al. The Development of New Catalytic Pigments Based on SiO₂Amorphous Photonic Crystals via Adding of Dual-Functional Black TiO_{2-x}Nanoparticles // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, № 14. – P. 12089–12097.
8. Yang D. et al. Facile Synthesis of Monodispersed SiO₂@Fe₃O₄ Core-Shell Colloids for Printing and Three-Dimensional Coating with Noniridescent Structural Colors: research-article // ACS Omega. American Chemical Society. – 2019. – Vol. 4, № 1. – P. 528–534.

УДК 544.35+539.21

Никулин К.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

Вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, содержащего магнитные наночастицы Fe_3O_4

Никулин Кирилл Алексеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии,
e-mail: i@knikuln.ru

Загоскин Павел Станиславович – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская площадь, дом 9

Были исследованы образцы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами Fe_3O_4 при сорбции обратных водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 33, 50 и 75 об.%. Было показано, что магнитные сорбенты способны разделять водонефтяные эмульсии в процессе сорбции в течение 10 мин. Определено, что полное вытеснение воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола содержащего 5 и 20 мас.% магнитных наночастиц Fe_3O_4 нефтью с вязкостью 65 мПа·с и водонефтяной эмульсией с вязкостью 360 мПа·с протекало в течение 1,5 ч. а нефтяными эмульсиями с вязкостью 705 мПа·с и 20500 мПа·с за 3 и 6 ч соответственно.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, магнитный пористый полимер, магнитные наночастицы Fe_3O_4 , высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола

Displacement of water from a highly porous poly(styrene-divinylbenzene) containing Fe_3O_4 magnetic nanoparticles

Nikuln K.A., Zagoskin P.S., Koroleva M.Y.

D.Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Samples of a highly porous poly(styrene-divinylbenzene) with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were studied during the sorption of reverse oil-water emulsions with an aqueous phase fraction of 33, 50 and 75 vol.%. The magnetic sorbents were shown to be capable of separating oil-water emulsions during the sorption process for 10 min. It was found that the complete displacement of water from a highly porous copolymer of styrene-divinylbenzene containing 5 and 20 w.% by weight of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles by crude oil with a viscosity of 65 mPa·s and an oil-water emulsion with a viscosity of 360 mPa·s took 1.5 hours, and by oil emulsions with a viscosity of 705 mPa·s and 20500 mPa·s in 3 and 6 hours, respectively.

Keywords: oil-water emulsion, magnetic porous polymer, magnetic Fe_3O_4 nanoparticles, highly porous poly(styrene-divinylbenzene)

Введение

Проблема разливов нефти и нефтепродуктов в окружающую среду остаётся одной из наиболее актуальных и сложных задач современной экологии и промышленности. Одним из главных последствий таких инцидентов является образование водонефтяных эмульсий, представляющих собой стойкие и высоковязкие смеси, которые трудно поддаются сбору и переработке [1]. Эти эмульсии образуются как при обычных технологических процессах добычи, транспортировки и переработки нефти, так и при аварийных разливах на водных поверхностях.

Среди современных методов очистки водоёмов от нефтепродуктов можно выделить сорбционный метод. В качестве сорбентов могут выступать высокопористые полимерные материалы, которые обладают гидрофобной поверхностью, а также взаимосвязанной структурой открытых пор, получаемой за счет полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [2]. Использование высокопористых полимерных материалов, позволяет модифицировать сорбент на этапе получения, например внедрять магнитные наночастицы для придания магнитных свойств полимеру [3].

Сорбционный материал, используемый на поверхности воды для удаления тонких нефтяных плёнок, взаимодействует не только с нефтепродуктами, но и с водой, из-за чего происходит конкурирующая сорбция воды и нефти [4]. Также высокопористый полимерный материал может наноситься на участки с чистой водой для локализации аварийных разливов нефтепродуктов. Тем самым, при использовании пористых сорбентов в реальных условиях может происходить заполнение сорбента водой, а после взаимодействие заполненного водой материала с нефтепродуктами различной вязкости в том числе и водонефтяными эмульсиями.

Экспериментальная часть

В данной работе было проведено исследование взаимодействия заполненного водой сорбента с нефтью и водонефтяными эмульсиями с долей водной фазы 33, 50 и 75 об.%. В качестве сорбционного материала использовались высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола содержащие магнитные наночастицы Fe_3O_4 в количестве 5 и 20 мас.%. Полимерный материал был получен путем полимеризации дисперсионной фазы обратной высококонцентрированной эмульсии, в органической

фазе которой содержались магнитные наночастицы расчетного количества относительно массы сомономеров. Используемые наночастицы были получены методом со-осаждения с применением ультразвуковой ванны мощностью 40 кВт, в качестве прекурсоров использовались соли железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и FeCl_3 в соотношении 1к2.

Водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 33, 50 и 75 об.% получали путем диспергирования нефти (Танеко, Россия) и бидистиллированной воды в течение 5 мин. с помощью верхнеприводной мешалки IKA EUROSTAR power control-visc P1. Полученные эмульсии исследовались с помощью оптического микроскопа для дальнейшего построения распределения капель дисперсной фазы по размерам. Далее отбиралась аликвота для определения динамической вязкости получаемых эмульсий с помощью ротационного вискозиметра Viscotester IQ при $25,0 \pm 0,5$ С при скорости сдвига 4 с^{-1} .

На рисунке 1 показаны микрофотографии водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 33 и 75 об.%, а также соответствующие распределения капель дисперсной водной фазы по размерам. Полученные нефтяные эмульсии представляли собой эмульсии обратного типа вода-в-масле. Средний размер капель в водонефтяных эмульсиях с долей дисперсной водной фазы 33 об.% составлял $15,0 \pm 0,5$ мкм, а с долей 75 об.% – $8,0 \pm 0,5$ мкм.

Для оценки эффективности получаемых высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами Fe_3O_4 исследовалась сорбция водонефтяных эмульсий с долей дисперсной водной фазой 33, 50 и 75 об.%. Каждый образец магнитного сорбента помещался в каждую водонефтяную эмульсию на 5, 10, 15 и 30

мин. По окончании соответствующего времени сорбции, поглощенную сорбентом жидкость выделяли методом центрифугирования со скоростью 3000 об/мин в течении 15 мин. После окончания процесса десорбции, выделенную из сорбента смесь перемешивали стеклянной палочкой, затем отбирали аликвоту на предметное стекло для последующего анализа с помощью оптического.

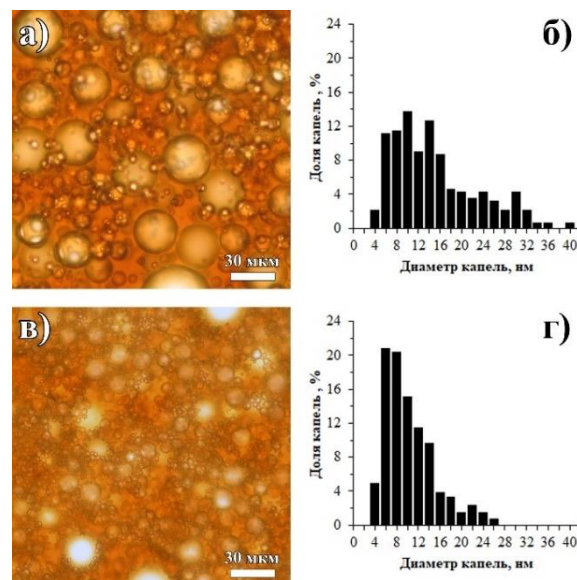


Рис. 1. Микрофотографии водонефтяных эмульсий после их получения и распределения капель по размерам. Доля водной фазы эмульсий: 33 (а и б) и 75 об.% (в и г)

На рисунке 2 показаны микрофотографии водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 33, 50, 75 об.% до процесса сорбции и выделенные из сорбента после процесса сорбции через определенные промежутки времени.

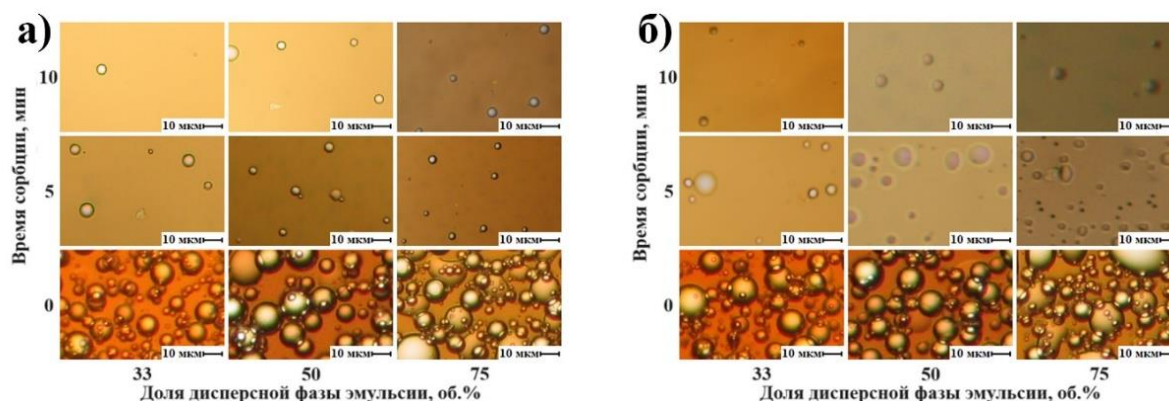


Рис. 2. Микрофотографии водонефтяных эмульсий, выделенных после процесса сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами в количестве 5 (а) и 20 (б) мас.%

Анализ полученных графиков позволяет сказать, что каждый из образцов сорбента с магнитными наночастицами, эффективно разделяет водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 33, 50 и 75 об.% в течении 10 мин, об этом свидетельствует наличие следовых количеств капель дисперсной водной фазы. Также видно, что отсутствуют различия в степени разделения водонефтяных эмульсий образцами высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами в

количестве 5 и 20 мас.%, что говорит о возможности варьирования концентрации магнитных частиц для получения желаемых магнитных свойств конечного сорбционного материала, используемого при сорбции водонефтяных эмульсий.

Далее была проведена оценка эффективности использования получаемых магнитных сорбентов, заполненных водой при сорбции нефти и водонефтяных эмульсий с различной вязкостью. Образцы магнитных сорбентов нарезали размером

1х1х1 см затем полностью заполняли водой в течение суток и после помещали в сорбируемую жидкость на определенные промежутки времени.

На рис. 3 представлены фотографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с магнитными наночастицами после

процесса вытеснения воды из полимерной матрицы сорбируемыми жидкостями с различной вязкостью. В качестве вытесняющих жидкостей использовали нефть и водонефтяные эмульсии с долей водной фазы 33, 50 и 75 об. %.

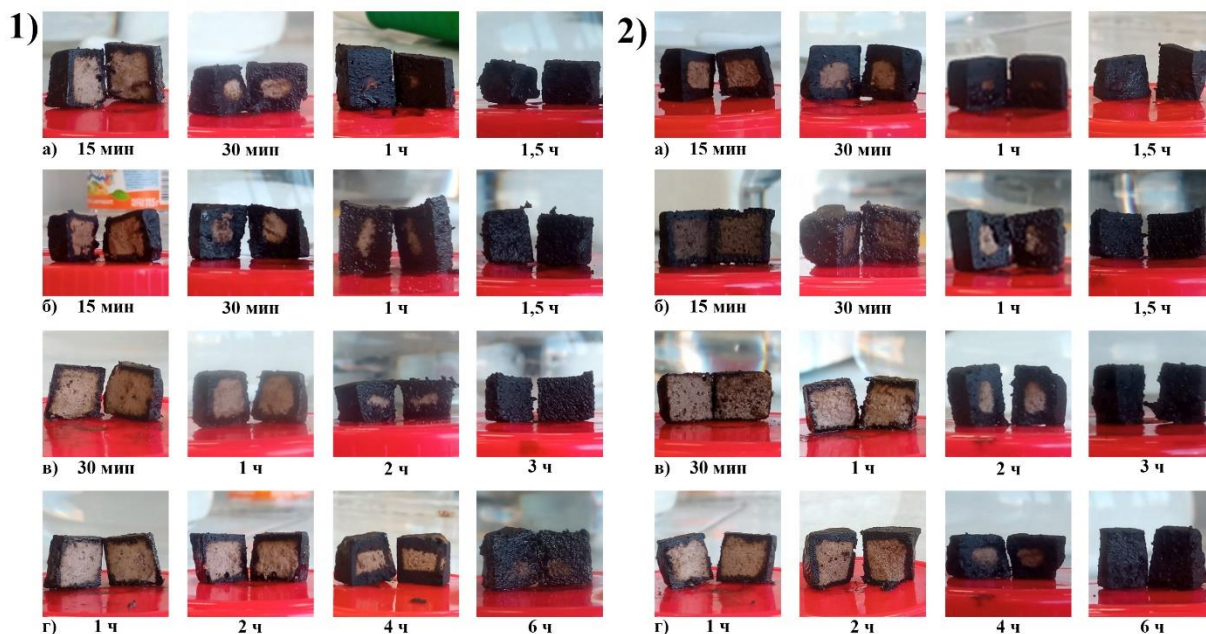


Рис. 3. Вытеснение воды из высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола содержащих 5 (1) и 20 мас. % (2) магнитных наночастиц. Сорбируемая жидкость: нефть (а), водонефтяная эмульсия с долей водной фазы 33 (б), 50 (в) и 75 об. % (г)

На рисунке видно, что скорость вытеснения воды из высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола содержащего магнитные наночастицы уменьшается с увеличением доли водной фазы обратных водонефтяных эмульсий. Это связано с увеличением вязкости сорбируемой жидкости, так вязкость водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 33, 50, 75 об. % составляла 360, 705 и 20500 мПа·с соответственно. Так, полное вытеснение воды нефтью с вязкостью 65 мПа·с протекало за время менее чем 1,5 ч, в то время как вытеснение эмульсиями с долей водной фазы 50 и 75 об. % протекало за 3 и 6 ч соответственно. При этом стоит обратить внимание, что визуально степень вытеснения воды за равные интервалы времени совпадала для образцов магнитных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола содержащих 5 и 20 мас. % Fe_3O_4 .

Заключение

Таким образом, использование различного количества магнитных наночастиц включенных в полимерный сорбент не влияет на степень разделения водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 33, 50 и 75 об. % и скорость вытеснения воды из полимерной матрицы, что позволяет получать универсальные магнитные сорбенты с различными магнитными свойствами без потери эффективности сорбционных свойств. Тем самым основное влияние на скорость вытеснения воды из высокопористого

сополимера стирола и дивинилбензола определяется вязкостью вытесняющей жидкости в случае схожей пористой структуры магнитного сорбента.

Список литературы

1. Романова Ю.Н., Марютина Т.А., Мусина Н.С. Разрушение устойчивых водонефтяных эмульсий для последующего анализа водной и нефтяной фаз // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – 2019. – Т. 4. – С. 309.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. (2018). Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе. // Коллоидный журнал. – 2018. – Т.80 – № 3. – С. 290-299.
3. Широких С.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Влияние размера наночастиц Fe_3O_4 на сорбционные свойства пористого полимерного композита // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 9(258). – С. 153-155.
4. Загоскин П.С., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В., Изучение скорости сорбции нефтепродуктов с различной вязкостью высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 10(220). – С. 14-16.

УДК 544.35+539.21

Савин А.Д., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

Влияние вязкости водонефтяных эмульсий на сорбционные характеристики высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разным размером пор

Савин Андрей Денисович – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: savinadwork@gmail.com

Загоскин Павел Станиславович – аспирант 1-го обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047 Москва, Миусская площадь, дом 9

Были исследованы высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола со средним размером пор-пустот 3,5 и 44,0 мкм при сорбции нефти, воды и обратных водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.%. Было показано, что скорость заполнения сорбционного материала с большим размером пор протекает быстрее, однако является малоэффективным при сорбции высоковязких нефтяных эмульсий. В случае высокопористого сорбента со средним размером пор 3,5 мкм наблюдается меньшая зависимость от вязкости сорбируемой жидкости, при этом материал эффективен в случае более вязких нефтяных эмульсий за счет низкой скорости сорбции воды.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, пористый полимер, сорбция, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола

Effect of viscosity of water-in-crude oil emulsions on the sorption properties of highly porous poly(styrene-divinylbenzene) with different pore sizes

Savin A.D, Zagoskin P.S, Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Highly porous poly(styrene-divinylbenzene) with average pore sizes of 3.5 and 44.0 μm were studied for the sorption of crude oil, water, and water-in-crude oil emulsions with aqueous phase fractions of 25, 50, and 75 vol.%. The filling of the large pore size sorbent was faster, but ineffective for the sorption of high viscus oil emulsions. In the case of a highly porous sorbent with an average pore size of 3.5 μm , there was less dependence of the filling rate on the viscosity of the sorbed liquid; while the material was effective in the case of more viscous emulsions due to the low water sorption rate.

Keywords: water-in-crude oil emulsion, porous polymer, sorption, highly porous poly(styrene-divinylbenzene)

Введение

В различных отраслях нефтяной промышленности, таких как добыча и транспортировка нефти, могут образовываться водонефтяные эмульсии с различной вязкостью. В случае аварийных разливов нефти на поверхности водоёмов, такие эмульсии могут создавать дополнительные проблемы при их сборе и разделении [1].

Среди современных методов ликвидации последствий аварийных разливов нефтепродуктов можно выделить сорбционный метод, основанный на использовании материалов, селективно поглощающих нефтепродукты с поверхности водоёмов. В качестве сорбентов могут выступать высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола, полученные путем полимеризации дисперсионной среды высококонцентрированных обратных эмульсий [2,3]. Данный метод позволяет получать взаимосвязанную структуру открытых пор, включающих в себя как поры-пустоты, так и поры-отверстия, благодаря которым сорбируемая жидкость может проникать внутрь полимерной матрицы [4].

Экспериментальная часть

В данной работе было проведено исследование взаимодействия высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с нефтью, водой и водонефтяными эмульсиями с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.%. Водонефтяные эмульсии получали путем диспергирования нефти (Танеко, Россия) и бидистиллированной воды в течение 5 мин с помощью верхнеприводной мешалки. Для определения вязкости получаемых водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.% был исследован ротационного вискозиметра Viscotester IQ при $25,0 \pm 0,5$ С при скорости сдвига 4 c^{-1} .

На рисунке 1 приведены изображения структуры высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с размером пор 3,5 и 44,0 мкм, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Структура исследованных пористых полимеров представляла собой взаимосвязанные открытые поры, что совместно с гидрофобностью их поверхности обеспечивает возможность заполнения полимерной матрицы сорбируемой жидкостью.

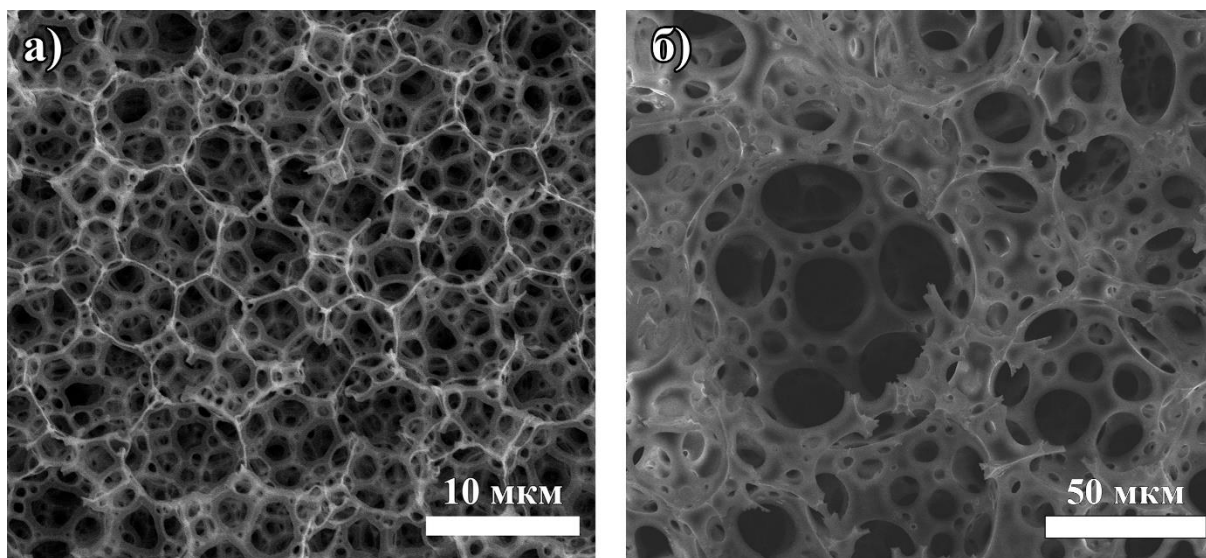


Рис. 1. СЭМ-изображения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола со средним размером пор-пустот 3,5 мкм (а) и 44,0 мкм (б)

Для определения сорбционных свойств и эффективности применения высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с различным диаметром пор-пустот были проведены исследования по их заполнению нефтью и водонефтяными эмульсиями с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.% через разные промежутки времени. Образцы пористых сорбентов размером 1х1х1 см погружали в сорбируемые жидкости с различной вязкостью на определенные промежутки времени, затем рассчитывали степень их заполнения по изменению массы сорбента.

В таблице 1 приведены значения динамической вязкости полученных водонефтяных эмульсий с различной долей дисперсной водной фазы.

Таблица 1. Вязкость нефти и водонефтяных эмульсий с различной долей дисперсной водной фазы

Доля водной фазы нефтяной эмульсии, об. %	Вязкость, мПа·с
0	65
25	200
50	705
75	20500

Далее были построены кинетические кривые сорбции нефти, воды и водонефтяных эмульсий высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средним размером пор-пустот 3,5 и 44,0 мкм (рис 2).

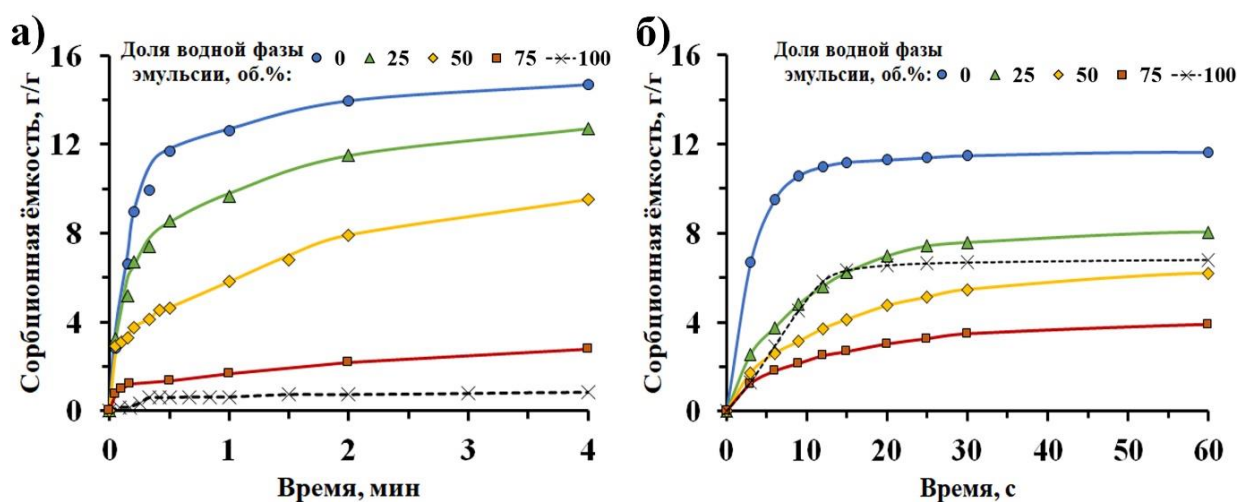


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции нефти, воды и водонефтяных эмульсий с долей водной фазы 25, 50 и 75 об.% высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средним размером пор-пустот 3,5 мкм (а) и 44,0 мкм (б)

На рисунке 2 видно, что скорость сорбции высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средними размерами пор-пустот 3,5 и 44,0 мкм уменьшается с увеличением доли водной фазы в нефтяной эмульсии. При этом видно,

что скорость заполнения сорбционного материала с большим размером пор протекает быстрее. При этом образец с размером пор 3,5 мкм имеет большую сорбционную емкость по сравнению с образцом с размером пор 44 мкм. Это объясняется различной

пористостью материалов. Так, пористость сорбента с размером пор-пустот 3,5 мкм составляет 95%, а с размерами пор 44 мкм составляет 90%.

При этом, по полученным кинетическим кривым сорбции воды и нефтепродуктов высокопористыми сорбентами с размерами пор-пустот 3,5 мкм (рис. 2а) видно, что данный сорбент позволяет селективно поглощать нефтепродукты с поверхности воды, так как скорость и количество поглощённой воды значительно меньше по сравнению с нефтепродуктами. Видно, что в случае сорбента с размером пор 44 мкм (рис. 2б) кинетическая кривая сорбции воды лежит выше кривых высоковязких эмульсий с долей водной фазы 50 и 75 об.%, что связано с более низким значением динамической вязкости воды и крупным размером пор в сорбенте.

По начальным участкам кинетических кривых на рисунке 2 были определены скорости сорбции нефтепродуктов высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средними размерами пор-пустот 3,5 и 44,0 мкм. Были построены зависимости скорости сорбции в начальный период времени от вязкости сорбируемой жидкости (рис. 3).

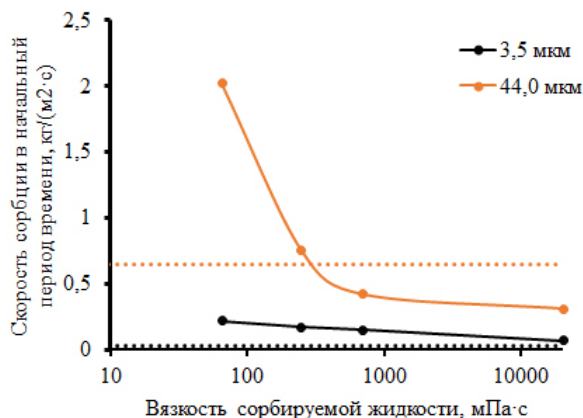


Рис. 3. Зависимости скорости сорбции в начальный период времени высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола со средним размером пор 3,5 и 44,0 мкм от вязкости сорбируемых жидкостей

На рисунке 3 видно, что максимальная скорость сорбции неэмульгированной нефти равная 2 кг/(м²·с), наблюдается у образца со средним размером пор 44 мкм, по мере увеличения доли водной фазы эмульсий происходит резкое снижение скорости сорбции. В то же время, скорость сорбции образцом со средним диаметром пор-пустот 3,5 мкм убывает с меньшей

скоростью, что говорит о меньшей зависимости скорости сорбции в начальный период времени от вязкости сорбируемой жидкости.

Заключение

Таким образом, для сорбции низковязких водонефтяных эмульсий и неэмульгированной нефти предпочтительно использовать полимерные сорбенты с большим размером пор, например, 44,0 мкм, за счет высокой скорости сорбции, необходимой при быстром растекании нефтепродуктов по поверхности воды во время аварийных разливов нефти. Однако сорбенты с размером пор 3,5 мкм демонстрируют гидрофобные свойства и способность сорбции всех представленных водонефтяных эмульсий, что делает данные сорбенты применимыми для различных типов эмульсий. Следовательно, при выборе сорбента необходимо учитывать не только размер пор, но и свойства сорбируемых жидкостей: сорбенты с крупными порами эффективны для быстрой сорбции низковязких эмульсий и нефти, тогда как мелкопористые сорбенты являются более эффективными в случае сорбции высоковязких эмульсий за счет своих гидрофобных свойств.

Список литературы

1. Romanova Y.N., Koroleva M.Y., Musina N.S., Maryutina T.A. Rheology of gel-containing water-in-crude oil emulsions // *Geoenergy Science and Engineering*. – 2023. – Vol. 226 – 211757.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. (2018). устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе. // *Коллоидный журнал*. – 2018. – Т.80 – № 3. – С. 290-299.
3. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2013. – Т. 27. – № 6(146). – С. 128-131.
4. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Салатова Ю.А., Королёва М.Ю. Изучение сорбционных свойств высокопористого поли (стирол-дивинилбензола), полученного на основе обратной высококонцентрированной эмульсии // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2016. – Т. 30. – № 12(181). – С. 40-42.

УДК 544.77

Сафронова М.А., Куликова А.А., Мурашова Н.М.

Жидкие кристаллы лецитина с наночастицами оксидов меди (II) и цинка

Сафронова Мария Александровна, студент 1 курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

e-mail: msaf_18@mail.ru

Куликова Анна Андреевна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано влияние CuSO_4 , микро- и наночастиц CuO или наночастиц ZnO на вязкость жидких кристаллов в системе лецитин – масло авокадо – эфирное масло чайного дерева – вода. Введение наночастиц ZnO увеличивает вязкость композиции. При добавлении 0,3 мас.% наночастиц CuO вязкость композиции увеличивается в 1,8 раза, CuSO_4 в водном растворе – в 2,5 раза, 0,3 мас.% микрочастиц CuO вязкость уменьшается в 1,2 раза. Изучена кинетика высвобождения ионов меди из жидких кристаллов; скорость переноса меди для жидких кристаллов с раствором CuSO_4 составила $7,6 \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч), с наночастицами CuO – $5,9 \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч), с микрочастицами – $2,4 \cdot 10^{-4}$ г/(м²·ч).

Ключевые слова: ламеллярные жидкие кристаллы, наночастицы оксидов меди (II) и цинка, лецитин

Liquid crystals of lecithin with nanoparticles of copper (II) and zinc oxides

Safronova M.A., Kulikova A.A., Murashova N.M.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of CuSO_4 , micro- and nanoparticles of CuO or nanoparticles of ZnO on the viscosity of liquid crystals in the lecithin – avocado oil – tea tree essential oil – water system was studied. The introduction of ZnO nanoparticles increases the viscosity of the composition. When adding 0,3 wt.% of CuO nanoparticles, the viscosity of the composition increases by 1,8 times, CuSO_4 in aqueous solution – by 2,5 times, when 0,3 wt.% of CuO microparticles are added, the viscosity decreases by 1,2 times. The kinetics of the release of copper ions from liquid crystals was studied; the copper transfer rate for liquid crystals with CuSO_4 solution was $7,6 \cdot 10^{-4}$ g/(m² · h), with CuO nanoparticles – $5,86 \cdot 10^{-4}$ g/(m² · h), with microparticles – $2,36 \cdot 10^{-4}$ g/(m² · h).

Key words: lamellar liquid crystals, nanoparticles of copper (II) and zinc oxides, lecithin

В настоящее время активно разрабатываются различные наноструктурированные системы для адресной доставки лекарственных средств [1]. Среди них можно выделить самоорганизующиеся наноструктуры, такие как мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы. Особый интерес вызывают лиотропные жидкие кристаллы на основе липидов, так как они обладают высокой степенью упорядоченности, термодинамической стабильностью, и могут содержать как твёрдые частицы, так и гидрофильные и липофильные вещества. Высокая вязкость жидких кристаллов позволяет разрабатывать системы для замедленного высвобождения лекарственных веществ, что особенно важно для трансдермальной доставки.

Лецитин – поверхностно-активное вещество природного происхождения, является основным липидным компонентом клеточных мембран. Чаще всего лецитин получают из сои и яичного желтка. Жидкокристаллические носители в системах лецитин – смесь масел – вода позволяют включать в свой состав твердые частицы, в том числе наноразмерные. Высокая вязкость жидких кристаллов помогает предотвращать седиментацию твёрдых частиц [2,3].

Перспективы использования наноразмерного оксида меди (II) и оксида цинка для

биомедицинского применения определяются их противомикробным и противогрибковым действием. Наночастицы оксида меди (CuO) и оксида цинка (ZnO) обладают низкой токсичностью, высокой химической и термической стабильностью и антимикробным действием по отношению к широкому кругу бактерий [4,5].

Целью работы является изучение свойств жидких кристаллов в системе лецитин – смесь масел – вода, содержащих раствор CuSO_4 , микрочастицы CuO и наночастицы CuO или ZnO .

В работе были использованы наночастицы оксида меди (II) размером 92 ± 3 нм сферической формы, полученные методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия). Использованные микрочастицы CuO (порошок со средним размером $31,2 \pm 3,5$ мкм) и сульфат меди (II) были квалификации «ч». Также были использованы наночастицы оксида цинка размером 40 нм сферической формы, полученные методом электрического взрыва проводника в кислородосодержащей атмосфере (ООО «Передовые порошковые технологии», Россия). Для получения жидких кристаллов использовали соевый лецитин «Мослецитин», содержание фосфолипидов не менее

97 мас. %, в том числе 22 мас. % лецитина («Витапром», Россия).

Были получены образцы следующего состава (мас.%): лецитин – 57,7; масло авокадо – 8,2; эфирное масло чайного дерева – 4,1; водный раствор CuSO_4 /дисперсия микрочастиц/наночастиц CuO в воде или водная дисперсия наночастиц ZnO – 30,0. Контрольный образец содержал бидистиллированную воду. Состав образцов был выбран на основе предыдущих исследований [2]. Методом поляризационной микроскопии было установлено наличие ламеллярной структуры у всех приготовленных образцов. Динамическая вязкость образцов была измерена при 25°C при помощи реометра Haake Viscotester IQ.

Предложенная ранее методика получения образцов [2] включала следующие стадии. Для получения образцов жидких кристаллов в одну ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина и нужное количество воды или водной дисперсии наночастиц и механически перемешивали в течение 1 часа при комнатной температуре. Навески наночастиц вводились в воду с добавлением 0,1 мас.% лецитина, который использовался для предотвращения агрегации частиц. Смесь подвергали воздействию ультразвука с помощью ультразвукового диспергатора УЗД1-0,1/22 в течение 3 минут. Затем добавляли необходимую навеску лецитина и перемешивали при комнатной температуре 60 минут. Во вторую ёмкость вносили половину от расчётного количества лецитина, добавляли нужное количество масла авокадо и эфирного масла чайного дерева и механически перемешивали 3 часа при температуре 37 °C в закрытом сосуде. Затем содержимое обеих ёмкостей соединяли и механически перемешивали до получения однородной системы в течение 30-50 мин.

Для того чтобы вводить в жидкокристаллическую матрицу наночастицы оксида меди в количестве до нескольких десятых долей мас.%, было предложено использовать верхнеприводную мешалку IKA EUROSTAR 60 digital для дополнительного перемешивания готовых образцов жидких кристаллов 30 минут при 1200 об/мин. для равномерного распределения наночастиц. Жидкокристаллические образцы с наночастицами оксида цинка не подвергались дополнительному перемешиванию верхнеприводной мешалкой.

В ходе работы было определено, что кривые течения всех образцов соответствуют псевдопластическим неньютоновским жидкостям, вязкость снижается в сотни раз с увеличением скорости сдвига. На рис. 1 приведены кривые течения образцов, содержащих наночастицы ZnO в различной концентрации. При введении наночастиц оксида цинка вязкость жидкокристаллической композиции увеличивается. Получили следующие результаты: добавление 0,01 мас.% наночастиц оксида цинка изменило вязкость композиции в среднем в 0,94 раз, 0,03 мас.% - в 1,08 раз, 0,1 мас.%

- в 1,21 раз, 0,3 мас.% - в 1,36 раз по сравнению с контрольным образцом.

Кривые течения образцов, содержащих соединения меди, приведены на рис 2. При введении компонентов, содержащих медь, получили следующие результаты: добавление 0,3 мас.% наночастиц оксида меди увеличило вязкость композиции в 1,8 раза, сульфата меди в водном растворе – в 2,5 раза по сравнению с контрольным образцом. При добавлении 0,3 мас.% микрочастиц оксида меди(II) вязкость жидкокристаллического образца уменьшилась в 1,2 раза. Разница в действии наночастиц оксида меди и оксида цинка на вязкость жидких кристаллов, возможно, объясняется отсутствием дополнительного перемешивания при получении образцов с ZnO .

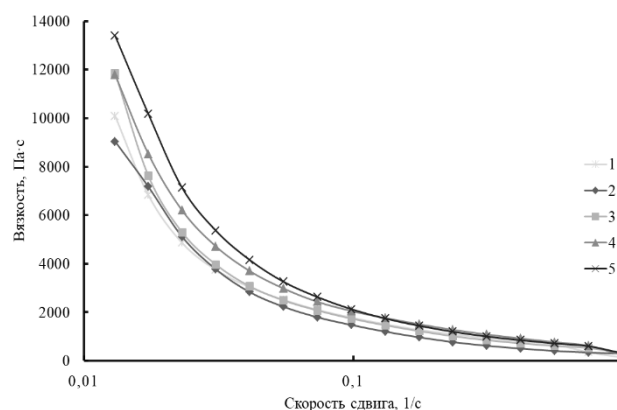


Рис. 1. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих наночастицы ZnO . Концентрация ZnO , мас.%: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,03; 4 – 0,1; 5 – 0,3. $T=25^\circ\text{C}$

Была изучена кинетика высвобождения ионов меди из жидких кристаллов методом диализа, результаты представлены на рис.3. Содержание меди в образцах было 2,4 мг/г (соответствует 0,3 мас. % нано- и микрочастиц CuO). Для изучения кинетики высвобождения меди была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа. Принимающей средой был цитратный буферный раствор с $\text{pH}=5,5$. Диализ проводился при 37°C и перемешивании 90 об/мин. Скорость переноса ионов меди через диализную мембрану для жидких кристаллов с раствором CuSO_4 составила $7,6 \cdot 10^{-4}$ г/(м² · ч), с наночастицами CuO – $5,86 \cdot 10^{-4}$ г/(м² · ч), с микрочастицами – $2,36 \cdot 10^{-4}$ г/(м² · ч), т.е. наблюдался размерный эффект. Различие можно объяснить тем, что ионы меди в образцах жидких кристаллов с CuSO_4 уже находятся в растворе, а для образцов с микро- и наночастицами сначала требуется растворение CuO при реакции с лимонной кислотой, входящей в состав буферного раствора.

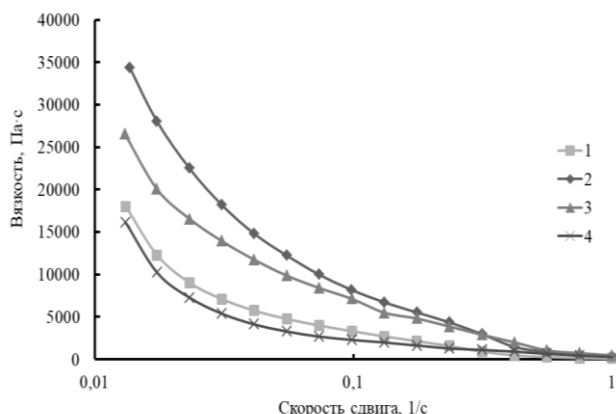


Рис. 2. Кривые течения образцов жидких кристаллов, содержащих частицы CuO . 1 – контрольный образец; 2 – жидкие кристаллы, содержащие раствор CuSO_4 ; 3 – жидкие кристаллы, содержащие наночастицы CuO ; 4 – жидкие кристаллы, содержащие микрочастицы CuO . $T=25^\circ\text{C}$

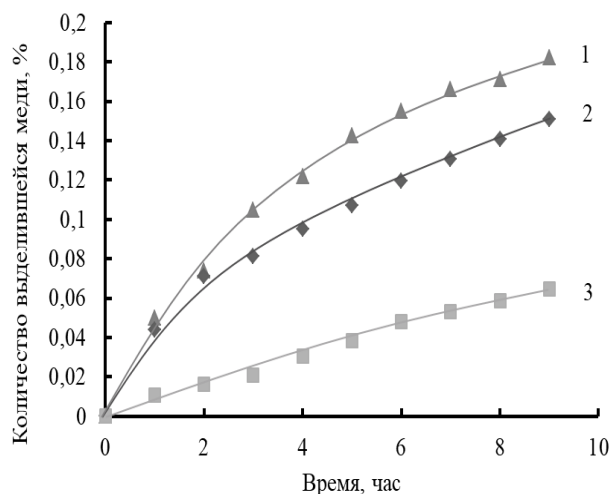


Рис. 3. Процент меди, выделившейся из образца в результате диализа. Жидкие кристаллы: 1 – с раствором CuSO_4 ; 2 – с наночастицами CuO ; 3 – с микрочастицами CuO . $T=37^\circ\text{C}$

Полученные результаты помогут при разработке медицинских средств на основе жидких кристаллов лецитина, содержащих наночастицы оксидов металлов. Антимикробное действие наночастиц CuO или ZnO в составе рассмотренной жидкокристаллической композиции будет дополняться антимикробным и ранозаживляющим действием эфирного масла чайного дерева.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Динамика научных публикаций по применению наночастиц и наноструктур для адресной доставки лекарственных веществ // Наноиндустрия. 2019. Т.12. № 1 (87). С. 24-38.
2. Мурашова Н. М., Королева Е. А., Токарева Т. С., Шулаев С. В. Влияние состава жидкокристаллических композиций лецитин – растительное масло – эфирное масло – вода на их вязкость // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2023. Т. 23, № 1. С. 5–15.
3. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14, № 1–2, С. 69–75.
4. Waris A., Din M., Ali A., Ali M., Afridi S., Baset A. A Comprehensive Review of Green Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Their Diverse Biomedical Applications // Inorganic Chemistry Communications. – 2021. – V. 123.
5. Мелешко А. А., Афиногенова А.Г., Афиногенов Г.Е., Спиридонова А.А., Толстой В.П. Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем // Инфекция и иммунитет. 2020. Т. 10. №. 4. С. 639-654.

УДК 544.77

Стещенко А.А., Мамошин О.А., Мурашова Н.М.

Влияние температуры на процесс полирования меди с помощью обратной микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол – керосин – воды

Стещенко Арсений Андреевич – аспирант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии; steshenko.arsenii@gmail.com.

Мамошин Олег Анатольевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Изучены зависимость максимального содержания азотной кислоты от состава микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода, определен состав микроэмульсии для химического полирования меди. Получены кинетические кривые полирования при температурах от 25°C до 60°C. Полученные данные были проверены с помощью оптической профилометрии.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, додецилсульфат натрия, наноструктурированная среда, химическое полирование, полирование меди.

Effect of temperature on the process of polishing copper using reverse microemulsion in the sodium dodecyl sulfate – butanol – kerosene – water system

Steshenko A.A., Mamoshin O.A., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The dependence of the maximum content of nitric acid on the composition of the microemulsion in the sodium dodecyl sulfate – butanol-1 – kerosene – water system was studied, and the composition of the microemulsion for chemical polishing of copper was determined. Kinetic curves of polishing are obtained at temperatures from 25 °C to 60 °C. The data obtained were verified using optical profilometry.

Keywords: reverse microemulsion, sodium dodecyl sulfate, nanostructured medium, chemical polishing, copper polishing.

Введение

Микроэмульсии – это термодинамически стабильные изотропные дисперсии двух несмешивающихся фаз (обычно неполярной органической жидкости и воды), стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Благодаря своей способности включать как гидрофильные, так и гидрофобные вещества, высокой удельной поверхности «масло-вода» и простоте получения микроэмульсии являются перспективными наноструктурированными средами для химической технологии [1]. Одним из возможных применений микроэмульсий является микроэмульсионное травление металлов, которое является разновидностью химического травления. Под травлением понимают изменение шероховатости поверхности путём управляемого растворения тонкого поверхностного слоя материала с заготовки [2]. Частным случаем травления является полирование, основной особенностью которого является уменьшение шероховатости поверхности по сравнению с изначальными значениями до обработки. Химическое полирование используется при подготовке металлических изделий для анализа их поверхности, для достижения определённых оптических свойств, для снятия напряжения в металле [3].

Микроэмульсионное полирование обладает рядом преимуществ перед другими методами полирования. Обработка деталей не требует сложного

оборудования и больших затрат энергии по сравнению с электрохимическим методом. Имеется возможность обработки деталей со сложным профилем поверхности, а сам процесс имеет небольшую продолжительность по сравнению с механическим методом. В отличие от обычного химического метода полирование происходит равномерно по всей поверхности и уменьшается коррозионное воздействие на аппаратуру в процессе. На качество полирования положительно влияет образование вязкого диффузионного слоя рядом с поверхностью металла, который способствует растворению выступов на поверхности и затрудняет доступ реагента к углублениям [4]. Благодаря использованию обратных микроэмульсий возможно добиться образования диффузионного слоя, а также снизить суммарную концентрацию реагента в полирующей жидкости. Ранее на примере алюминия была показана возможность применения обратных микроэмульсий, содержащих минеральные кислоты, для химического полирования металлов [5].

Для полирования поверхности металлов предлагается микроэмульсия в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – водный раствор азотной кислоты. Разработка состава микроэмульсии с высокой солюбилизационной емкостью по азотной кислоте повышает гибкость её использования, увеличивается диапазон возможных концентраций кислоты в водной фазе микроэмульсии. Увеличение концентрации

полирующей кислоты в водной фазе микроэмульсии, в свою очередь, увеличивает площадь поверхности, которую можно потенциально отполировать до потери полирующих свойств и необходимости регенерации микроэмульсии.

Экспериментальная часть

Целью данной работы было исследование влияние концентрации азотной кислоты в водной фазе обратных микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия (ДСН) – бутанол-1 – керосин – вода и температуры процесса полирования на изменение средней шероховатости (R_a) и шероховатости по наибольшей высоте профиля (R_z).

В работе использовались додецилсульфат натрия (ч.), бутанол-1 (ч.), керосин авиационный ТС-1 (ТУ 2319-004-71371272-2006) и азотная кислота (65%, чда). Бидистиллированная вода была получена стандартным методом. Получение микроэмульсий проводилось при 25°C и перемешивании со скоростью 700 об/мин до полного растворения ДСН, в течение 15-30 минут.

Максимальную концентрацию азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии заданного состава определяли последовательным приготовлением образцов одного состава с разными концентрациями кислоты в водной фазе микроэмульсии. Экспериментальные точки выбирались в соответствии с построением плана многофакторного эксперимента для построения поверхности отклика, доля ПАВ и соПАВ варьировалась от 44 до 50 масс.%,

доля водной фазы варьировалась от 14 до 20 масс.%. Поиск проводили до нахождения значения концентрации с получившейся микроэмульсией рядом с не получившейся с шагом 0,1 моль/л. Проверяемые образцы микроэмульсии массой 5 г оставляли в загерметизированной пробирке в изолированном от света месте. Микроэмульсия считалась получившейся и устойчивой при отсутствии видимого осадка додецилсульфата натрия, помутнения, расслоения после встряхивания и желтоватого оттенка спустя 4 недели со дня приготовления.

Анализ шероховатости поверхности проводили с помощью микроинтерферометра МИИ-4 по среднему арифметическому отклонению профиля R_a и наибольшей высоте профиля R_z . Перед измерением поверхность очищалась от компонентов микроэмульсии последовательным промыванием в ацетоне, водном растворе соды с концентрацией 20 г/л и кипящей воде по 10 минут на каждом этапе. Обработка интерферограмм проводилась по ГОСТ 2789-7 (с учётом правок 2018 года) с помощью программы, написанной на языке программирования Python.

Полученные данные максимальных концентраций в водной фазе микроэмульсий в составах с разным массовым соотношением компонентов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Максимальная концентрация HNO_3 в водной фазе микроэмульсии в зависимости от состава

Массовая доля ДСН и бутанола, масс.%	Массовая доля воды, масс.%	Исследованные концентрации, моль/л		Макс. концентрация азотной кислоты, моль/л
		Получившиеся	Не получившиеся	
50	20	2,5; 2,9; 3,3; 3,6	3,7; 3,8; 4,1	3,6
44	20	2,1; 2,5; 2,9; 3,2	3,3; 3,4; 3,5; 3,6; 3,7; 3,9; 4,0; 4,2	3,2
50	14	3,5; 3,6; 3,7	3,8; 3,9; 4,0; 4,1; 4,2; 4,3	3,7
44	14	2,9; 3,3; 3,7; 3,9	4,0; 4,1; 4,2; 4,3; 4,4; 4,5	3,9
47	17	3,6; 3,7	3,8; 3,9; 4,0; 4,1; 4,2; 4,3; 4,4; 4,5	3,7
47	21,2	3,2	3,3; 3,4; 3,5; 3,6; 3,7; 3,8; 4,0	3,2
42,8	17	3,4	3,5; 3,6; 3,7; 3,8; 3,9; 4,0; 4,5	3,4
47	12,8	3,8	3,9; 4,0	3,8
51,2	17	4,1	4,2; 4,3; 4,4; 4,5; 4,6; 4,7	4,1

В зависимости от состава микроэмульсии максимальная концентрация азотной кислоты в водной фазе варьировалась от 3,2 до 4,1 моль/л, что составляет от 0,44 до 0,66 моль/л в пересчёте на объём микроэмульсии. По полученным данным было построено уравнение, описывающее зависимость максимальной солубилизации азотной кислоты в водной фазе микроэмульсии от состава её состава:

$$C_{max} = 17,04 - 42,96A - 45,06C + 166,67AC + 20,83A^2 - 118,06C^2 \quad (1)$$

где, C_{max} – максимальная концентрация азотной кислоты в водной фазе, А – массовая доля бутанола-1 и ДСН; С – массовая доля воды.

Коэффициент детерминации R^2 для построенной зависимости составил 0,896. Полученное выражение

подходит для получения общего представления о значении максимальной концентрации в микроэмульсиях различного состава в окрестностях исследований области.

На основании полученных данных был выбран состав микроэмульсии с соотношением ДСН к бутанолу равным 3, содержанием ДСН и бутанола 37,3 масс.% и воды 9,5%.

При варьировании концентрации кислоты были выбраны значения 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 и 3,9 моль/л. В течение первых минут полирования значения параметров R_a и R_z изменяются незначительно. Затем происходит растворение как мелких, так и крупных выступов поверхности, наблюдается постепенное снижение обоих параметров. После достижения

определённого минимума на кривых зависимости Ra и Rz от времени поверхность начинает растравливаться, что приводит к увеличению Ra и Rz. При больших концентрациях шероховатость увеличивается сразу, происходит растравливание.

При варьировании температуры полирования были выбраны значения 25, 30, 40, 50 и 60°C, концентрация азотной кислоты была 1,0 моль/л. Снижение шероховатости практически не наблюдается. При 25°C наибольшее снижение Ra 9,7% и Rz 7,1% наблюдалось после 6 минут полирования и дальше снижения шероховатости не происходило (рис. 1).

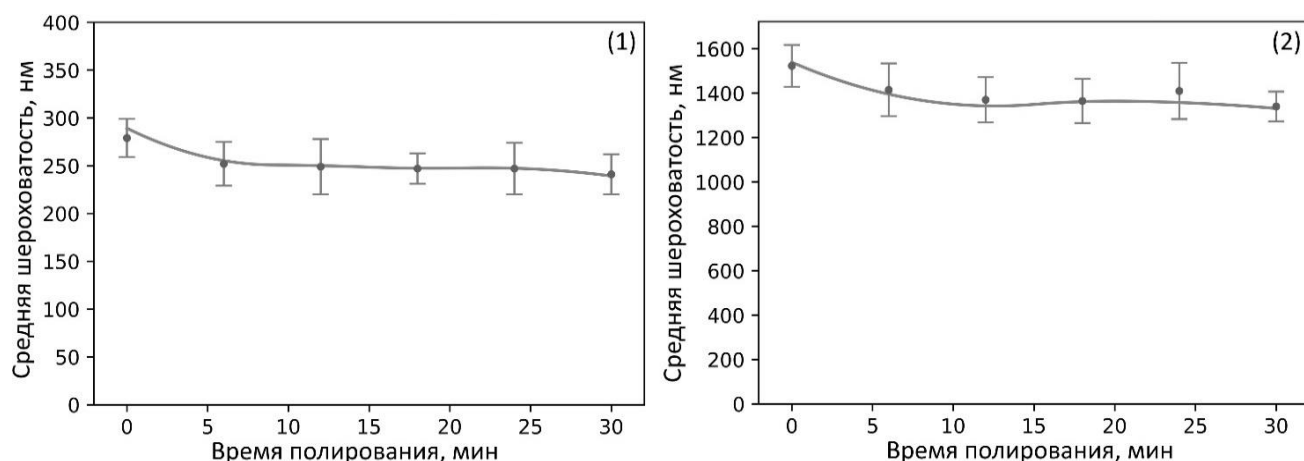


Рис. 1 Изменения шероховатости Ra (1) и Rz (2) во времени при температуре 25°C

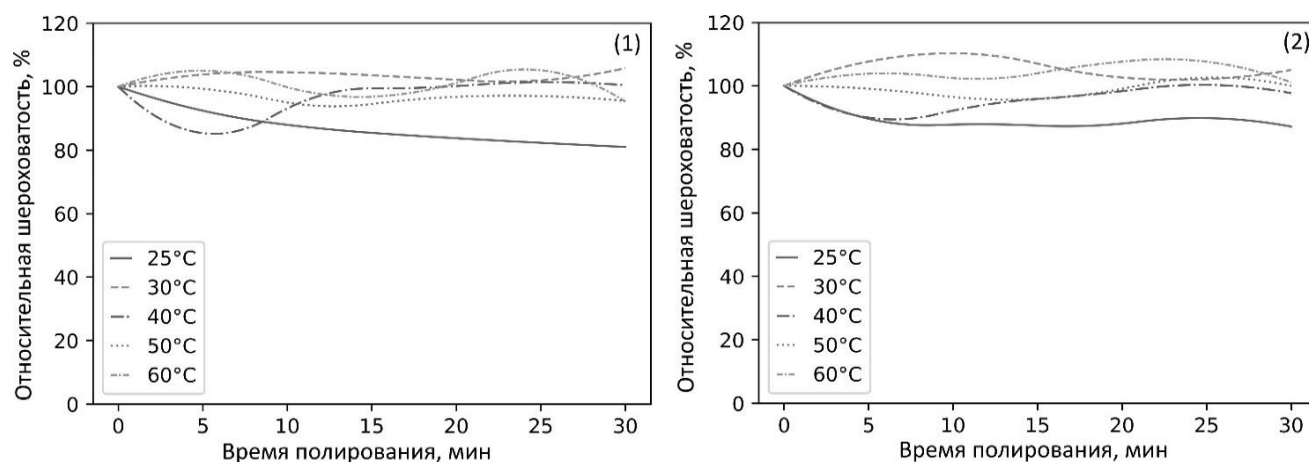


Рис. 2. Сравнение параметра Ra (1) и Rz (2) для различных температур

На основании полученных данных в дальнейшем может быть разработан новый процесс химического полирования меди с помощью обратных микроэмульсий, содержащих азотную кислоту.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. с. 64-69.
2. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: Справочник: Пер. с нем. – Металлургия, 1988.

Было изучено влияние температуры полирования на кинетику процесса (рис. 2). Повышение температуры не привело к улучшению результатов полирования. При данном составе и концентрации азотной кислоты снижения шероховатости почти не происходит. Наибольшее уменьшение шероховатости для Ra и Rz получилось около 8%. Результаты полирования при 25°C были подтверждены анализом поверхности при использовании оптического профилометра SuperView W1, уменьшение шероховатости составило около 8%.

3. Буркин С. П., Шимов Г. В., Андрюкова Е. А. Остаточные напряжения в металлопродукции, Екатеринбург: Изд. Урал. ун-та. – 2015.

4. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987. 232 с.

5. Мурашова Н.М., Левчишин С.Ю., Субчева Е.Н., Краснова О.Г., Юртов Е.В. Химическое полирование алюминия с помощью обратных микроэмульсий, содержащих кислоту // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т.56. №3. с.309-316.

УДК 544.773.3

Тимофеева Е.Е., Павлова А.С., Мищенко Е.В., Королёва М.Ю.

Агрегативная устойчивость наноэмульсий из масел кедр и виноградной косточки

Тимофеева Екатерина Евгеньевна – магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Павлова Алла Сергеевна – студентка 4-го года обучения бакалавриата кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мищенко Екатерина Валерьевна – к.х.н., старший преподаватель кафедры наноматериалов и нанотехнологии mishchenkoek@list.ru;

Королёва Марина Юрьевна – д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе исследованы наноэмульсии с дисперсной фазой состоящей из масел кедр и виноградной косточки, полученные методом температурной инверсии фаз и стабилизированные смесью неионогенных ПАВ: Tween 60 и Span 60. Наноэмульсии из масел кедр и виноградной косточки проявили высокую агрегативную и седиментационную устойчивость более 60 сут, а также, при нагревании до 50°C.

Ключевые слова: наноэмульсии, природные масла, масло кедр, масло виноградной косточки, трансдермальная доставка

Aggregative stability of nanoemulsions made of cedar and grape seed oils

Timofeeva E.E., Pavlova A.S., Mishchenko E.V., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The study investigated nanoemulsions with a dispersed phase consisting of cedar and grape seed oils, prepared by the method of temperature phase inversion and stabilized by a mixture of nonionic surfactants: Tween 60 and Span 60. The nanoemulsions of cedar and grape seed oils exhibited high aggregative and sedimentation stability for more than 60 days, as well as upon heating up to 50°C.

Keywords: nanoemulsions, natural oils, cedar oil, grape seed oil, transdermal delivery

Введение

На сегодняшний день широко исследуются и разрабатываются различные наноразмерные системы доставки лекарственных веществ, так как они способствуют повышению биодоступности инкапсулируемых компонентов и позволяют осуществлять их адресную доставку [1-6]. Наноэмульсии являются перспективными носителями маслорастворимых соединений для трансдермальной доставки, т.к. маленький размер капель способствует более глубокому и быстрому их проникновению через клеточные барьеры в эпидермисе и дерме. Достоинством таких носителей является и то, что в качестве лекарственного вещества может выступать сама дисперсная фаза наноэмульсий, состоящая к примеру, из масел природного происхождения, обладающих ранозаживляющими свойствами. Главной проблемой при получении наноэмульсий является их термодинамическая нестабильность, из-за чего в них могут протекать процессы укрупнения капель. Поэтому важным параметром при получении таких систем является их стабильность в течение длительного временного периода.

В предыдущих работах [7-8] была показана возможность получения и применения в качестве носителей противовоспалительных лекарственных соединений наноэмульсий с дисперсной фазой, состоящей из олеиновой кислоты. В данной работе в качестве внутренней фазы были выбраны масла растительного происхождения, содержащие в своем

составе высокий процент (до 30 %) олеиновой кислоты - масло кедр и масло виноградной косточки. Оба масла содержат множество биологически активных компонентов, таких как токоферол, флавоноиды, витамины группы В и Е, различные микроэлементы и обладают ранозаживляющими, противомикробными и противогрибковыми свойствами. В связи с тем, что потенциальным применением наноэмульсий из данных масел является заживление ран и снятие воспаления, для сохранения биологической активности компонентов были выбраны масла, полученные методом холодного прессования.

Экспериментальная часть

Наноэмульсии были получены с помощью метода температурной инверсии фаз, описанного в предыдущих работах [1-8]. В качестве дисперсной фазы использовался водный 0,9 мас.% р-р NaCl. Для стабилизации капель дисперсной фазы наноэмульсий были применялись поверхностно-активные вещества (ПАВ) полиэтиленгликольсорбитанмоностеарат — Tween 60 и сорбитанмоностеарат — Span 60. Во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода.

В работе была исследована агрегативная и седиментационная стабильность наноэмульсий. Размер капель измеряли методом динамического светорассеяния на приборе Malvern Zetasizer Nano (Великобритания). Исследования стабильности к агрегации и седиментации образцов во времени

проводилось на проборе Multiscan MS 20 (DataPhysics, Германия). Измерения интенсивностей обратного светорассеяния проводили при сканировании образца по высоте наноэмульсии.

На рис. 1а представлены распределения капель дисперсной фазы наноэмульсий из кедрового масла по размерам. Средний диаметр капель составлял 27 ± 3 нм и оставался постоянным в течение более 60 сут. Также было показано, что данная система остается седиментационно устойчивой в течение этого же периода времени (рис. 1б).

Средний диаметр капель дисперсной фазы наноэмульсий из масла виноградных косточек также

менялся в пределах погрешности измерений в течение 60 сут и составлял 22 ± 2 нм (рис. 2а). Система проявила высокую агрегативную и седиментационную устойчивость (рис. 2б).

Для оценки стабильности наноэмульсий из масла кедра и виноградной косточки к агрегации при повышенных температурах было проведено измерение размеров капель дисперсной фазы при нагревании системы. Наноэмульсии нагревали до 50–55°C, а затем охлаждали до 25°C. На рис. 3 приведены зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы наноэмульсий от температуры.

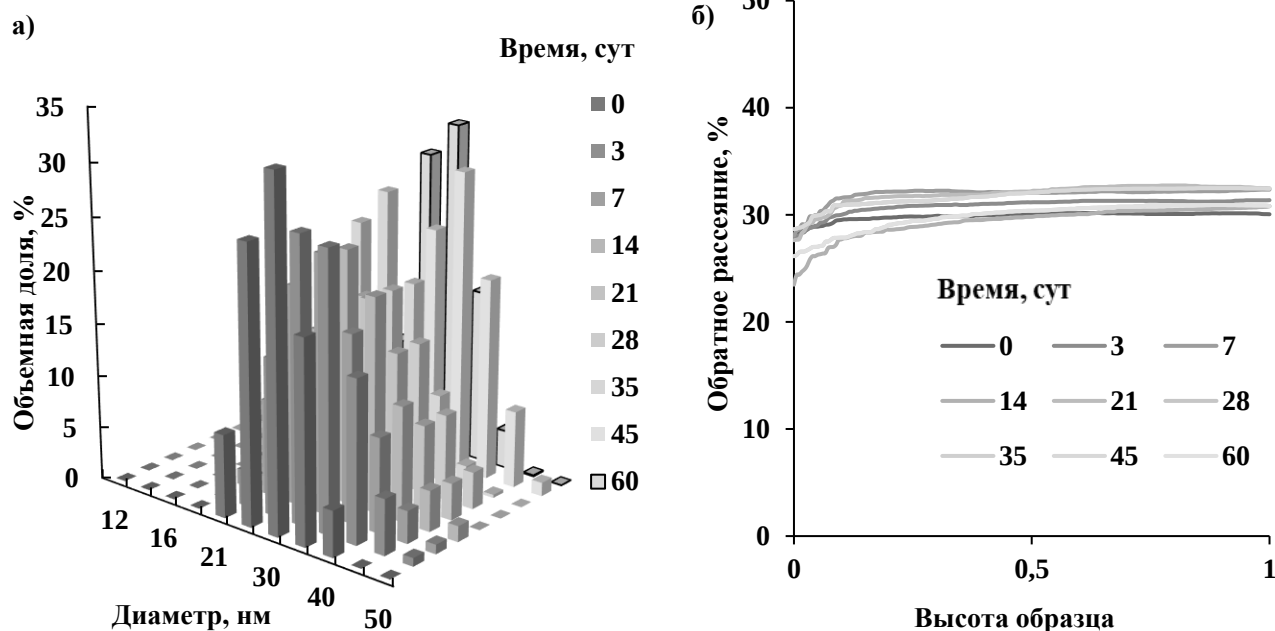


Рис. 1. Распределения капель дисперсной фазы наноэмульсии из масла кедра по размерам (а); профили обратного рассеивания света в наноэмульсии из масла кедра (б)

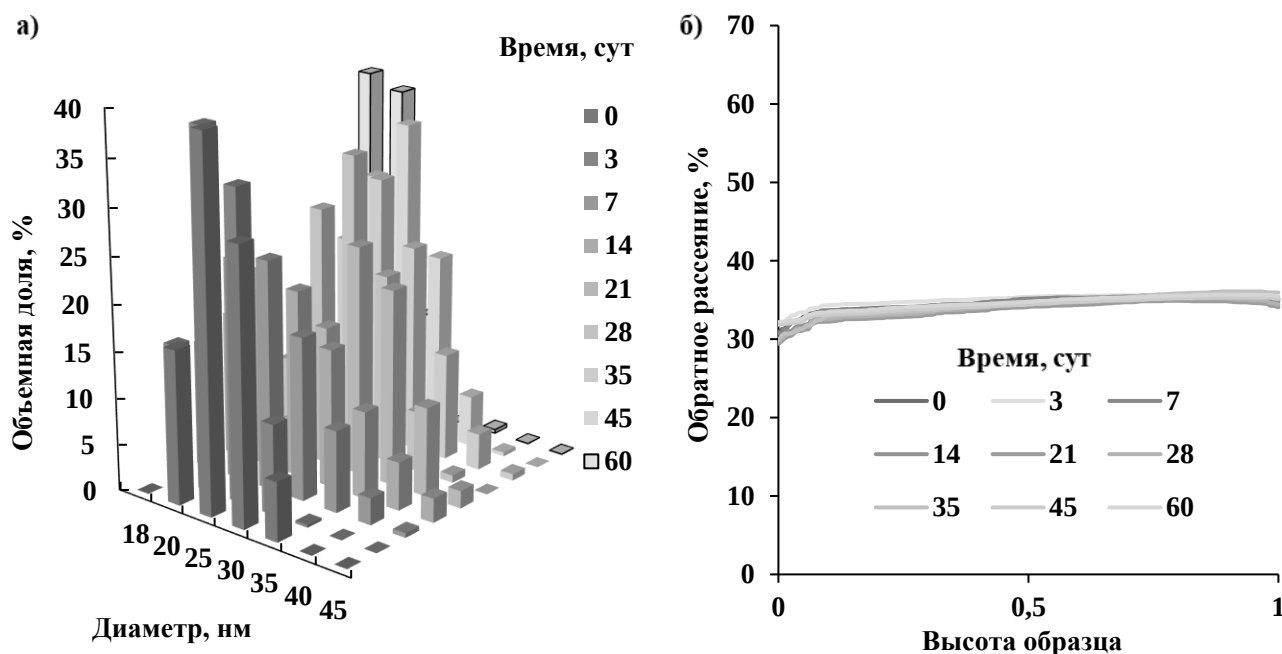


Рис. 2. Распределения капель дисперсной фазы наноэмульсии из масла виноградной косточки по размерам (а); профили обратного рассеивания света в наноэмульсии из масла виноградной косточки (б)

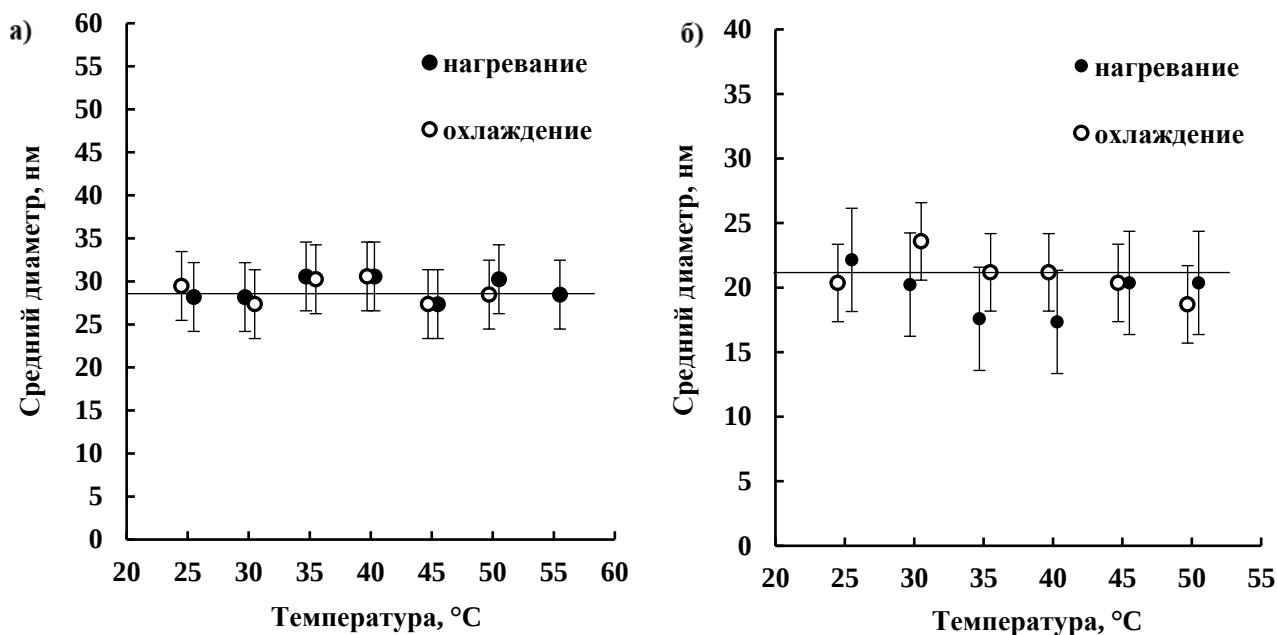


Рис. 3. Зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы наноэмульсий из масла кедра (а) и масла виноградной косточки (б) от температуры

В обоих случаях средние диаметры капель наноэмульсий практически не изменялись. Средний диаметр капель дисперсной фазы наноэмульсии из масла кедра составлял 29 ± 3 нм на протяжении всего цикла нагревания-охлаждения. Средний диаметр капель дисперсной фазы наноэмульсии из масла виноградной косточки составлял 21 ± 5 нм. Стоит отметить, что наноэмульсия из масла виноградной косточки сохраняла устойчивость при нагреве до 50°C , при более высоких температурах капли дисперсной фазы агрегировали, в отличие от наноэмульсии из масла кедра, выдерживающей температуру нагрева до 55°C . Вероятнее всего, более маленький размер капель дисперсной фазы и меньшая температурная стабильность наноэмульсии с маслом виноградной косточки связаны с составом масла и наличием в нем большего количества полярных соединений по сравнению с маслом кедра. Полярные соединения могут встраиваться в адсорбционный слой ПАВ, что приводит к уменьшению диаметра капель, однако при этом уменьшается устойчивость системы.

Заключение

Таким образом в работе были получены наноэмульсии с дисперсной фазой, состоящей из масла кедра и масла виноградной косточки. Средний диаметр капель наноэмульсии из масла кедра составлял 27 ± 3 нм, из масла виноградной косточки - 22 ± 2 нм. Обе системы проявили агрегативную и седиментационную устойчивость в течение более 60 сут. Также была показана устойчивость капель дисперсной фазы наноэмульсий при нагревании. Наноэмульсии из масла кедра были устойчивы до 55°C , из масла виноградной косточки - до 50°C .

Список литературы:

1. Koroleva M., Portnaya I., Mischenko E., Abutbul-Ionita I., Kolik-Shmuel L., Danino D. Solid lipid nanoparticles and nanoemulsions with solid shell: Physical and thermal stability // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 610. pp. 61-69.
2. Mishchenko E. V., Gileva A. M., Markvicheva E. A., Koroleva M. Yu. Nanoemulsions and solid lipid nanoparticles with encapsulated doxorubicin and thymoquinone // Colloid J. 2023. V. 85 (5). pp. 619-628.
3. Shirokikh A.D., Anikina V.A., Zamyatina E.A., Mishchenko E.V., Ivanov V.K., Popova N.R., Koroleva M.Yu. Bioavailability of nanoemulsions modified with curcumin and cerium dioxide nanoparticles // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2023. V. 14 (1). pp. 89-97.
4. Koroleva M., Ivanova Ya., Kostromicheva M. Nanoemulsions with sea buckthorn oil and κ -carrageenan // Colloids and Surfaces A, 2022, V. 647, 129149.
5. Иванова Я. О., Костромичева М.М., Офицеров Е.Н. Наноэмульсии с амарантовым и облепиховым маслами // Коллоидный ж., 2022, Т.84, с. 34-41.
6. Mirgorodskaya A. B., Koroleva M. Yu., Kushnazarova R. A., Mishchenko E. V., Petrov K. A., Lenina O. A., Vyshtakalyuk A. B., Voloshina A. D., Zakharova L.Ya. Microemulsions and nanoemulsions modified with cationic surfactants for improving the solubility and therapeutic efficacy of loaded drug indomethacin // Nanotechnology. 2022. V.33. pp. 1-28.
7. Mishchenko E.V., Timofeeva E.E., Artamonov A.S., Portnaya I.B., Koroleva M.Y. Nanoemulsions and nanocapsules with oleic acid // Colloid J. 2022. V.84. pp. 67-73.

УДК 544.77

Черякова Е.И., Петрушина В.А., Нгуен Х.Т., Мурашова Н.М.

Обратные микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота-смесь масел – вода как носители биологически активных веществ с антиоксидантным действием

Черякова Екатерина Игоревна, студент 1-го курса магистратуры кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

e-mail: cheryakova_kate@mail.ru

Петрушина Виктория Алексеевна, студент 4-го курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Нгуен Хю Тунг – аспирант кафедры Наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии,

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе исследованы микроэмульсии в системах лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло кокоса или масло гака – эфирное масло куркумы – вода – биологически активные вещества с антиоксидантным действием. В микроэмульсию, содержащую масло кокоса, можно ввести не более 0,25 мас.% коэнзима Q10 и не более 0,3 мас.% хлорофилла. В микроэмульсию, содержащую масло гака, можно ввести не более 0,5 мас.% альфа-токоферола ацетата и не более 1 мас.% экстракта зеленого чая. Гидродинамический диаметр капель таких микроэмульсий составляет от $21,5 \pm 0,5$ нм до $22,6 \pm 0,9$ нм.

Ключевые слова: обратная микроэмульсия, антиоксидант, лецитин, олеиновая кислота, масло кокоса, масло гак, коэнзим Q10, хлорофилл, альфа-токоферола ацетат, экстракт зеленого чая, наноматериалы для медицины.

Reverse microemulsions in systems lecithin -oleic acid -oil mixture -water as carriers of biologically active substances with antioxidant action

Cheryakova E.I., Petrushina V.A., Nguyen H.T., Murashova N.M

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Microemulsions in the systems lecithin - oleic acid - vaseline oil - coconut oil or gac oil - turmeric essential oil - water - biologically active substances with antioxidant effect have been studied. In the microemulsion containing coconut oil, no more than 0.25 wt.% of coenzyme Q10 and no more than 0.3 wt.% of chlorophyll can be introduced. In the microemulsion containing gac oil, no more than 0.5 wt.% alpha-tocopherol acetate and no more than 1 wt.% green tea extract may be introduced. The hydrodynamic droplet diameter of such microemulsions ranges from 21.5 ± 0.5 nm to 22.6 ± 0.9 nm.

Keywords: reverse microemulsion, antioxidant, lecithin, oleic acid, coconut oil, gac oil, coenzyme Q10, chlorophyll, alpha-tocopherol acetate, green tea extract, nanomaterials for medicine.

Актуальной проблемой для медицины является разработка и изучение систем, позволяющих адресно доставлять лекарственные и биологически активные вещества. Использование для этих целей нанотехнологий и наноматериалов является одним из направлений современных исследований. Преимуществами таких лекарственных систем является размер их частиц (1-100 нм), что позволяет наноструктурам легко и быстро проникать через клеточные мембраны и физиологические барьеры. Наночастицы способны обеспечить защиту лекарственного вещества от повреждающих факторов живого организма, тем самым сохраняя заданную концентрацию до достижения заданной цели. Направленный транспорт лекарств в очаг развития патологического процесса помогает добиться повышения эффективности уже существующей лекарственной терапии.

Микроэмульсии – это изотропные, самоорганизующиеся, термодинамически стабильные структуры, которые содержат различные соотношения масляной и водной фазы. Стабилизация

микроэмульсий достигается с помощью поверхностно-активных веществ. Лецитин – природный фосфолипид, который выступает в качестве поверхностно-активного вещества для получения микроэмульсий. Лецитин полностью усваивается организмом человека и играет важную роль в составе клеточных мембран. В качестве сопутствующего поверхностно-активного вещества для получения микроэмульсий лецитина авторами работы [1] было предложено использовать олеиновую кислоту. Способность включать в себя как водорастворимые, так и маслорастворимые компоненты является важным преимуществом обратных микроэмульсий лецитина перед другими системами. Микроэмульсии лецитина обладают высокой биосовместимостью и низкой токсичностью, что позволяет их активно использовать в качестве носителей для адресной доставки лекарственных веществ [2].

При выборе масел для получения микроэмульсий отдается предпочтение маслам, которые обладают смягчающими, питательными, регенерирующими,

антиоксидантными, противовоспалительными и ранозаживляющими свойствами, относятся к гипоаллергенным, а также имеют приятный запах. В данной работе при получении микроэмульсий рассматриваются такие масла как масло гака и масло кокоса. Оба этих масла обладают оказывают благоприятный эффект на живой организм и имеют антиоксидантные свойства.

Адресная доставка лекарственных и биологически активных веществ, обладающих антиоксидантными свойствами, с использованием нанотехнологий и наноматериалов является одним из направлений современных исследований. Антиоксидантами принято называть молекулы и вещества, препятствующие образованию свободных радикалов и как следствие окислительному стрессу. В данной работе были рассмотрены такие известные антиоксиданты, как убихинон (коэнзим Q₁₀), хлорофилл, альфа-токоферола ацетат и экстракт зеленого чая.

Из всех известных на данный момент биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами коэнзим Q₁₀ относится к самым сильным антиоксидантам. Убихинон (коэнзим Q₁₀) – является важным компонентом дыхательной цепи митохондрий. Восстановленная форма коэнзима Q₁₀ встречается во всех клеточных мембранах, плазме крови и липопротеинах. Убихинону удается активно защищать фосфолипиды мембран и липопротеины низкой плотности от перекисного окисления, а также предотвращать повреждение свободными радикалами белка мембран митохондрий и митохондриальной ДНК [3].

Хлорофилл – это зеленый пигмент, который получается путем переработки листьев, водорослей и овощей зеленого цвета. Хлорофилл обладает способностью поглощать солнечный свет, а с помощью процесса фотосинтеза преобразовывать его в энергию. Хлорофилл проявляет антиоксидантное действие, обладает способностью поглощать диоксины, а также способен расширять кровеносные сосуды, тем самым увеличивая циркуляцию крови ко всем органам нашего тела [4].

Альфа-токоферола ацетат – наиболее известная на данный момент форма витамина Е, относится к кофакторам в некоторых ферментах, предупреждает образование активных форм кислорода, тормозит свободно-радикальные реакции, может защищать полиненасыщенные жирные кислоты от свободнорадикального окисления. Основное действие альфа-токоферола ацетата заключается в способности его молекулы встраиваться в липидный бислой клеточных мембран. Это вещество способно повышать активность некоторых антиоксидантных ферментов, например, таких как глутатионтрансфераза [5].

Экстракт зеленого чая является перспективным антиоксидантом за счет высокой концентрации фенольных соединений в своем составе – катехинов. Полифенолы относят к вторичным метаболитам, которые оказывают значительный положительный

эффект на организм человека. Катехины обладают значительной биологической активностью, способны регулировать проницаемость капилляров, а также оказывать влияние на их упругость их стенок [6].

Целью данной работы является изучение обратных микроэмульсий в системах лецитин – олеиновая кислота – смесь масел – вода как носителей биологически активных веществ с антиоксидантным действием.

В работе были использованы антиоксиданты: хлорофилл «Shape» (Тайланд), коэнзим Q₁₀ «Health Preservation», альфа-токоферола ацетат «Genel», экстракт зеленого чая «Арома Леди». Для получения микроэмульсий использовали соевый лецитин «Мослецитин», содержание фосфолипидов не менее 97 мас. %.

Для исследования максимальных концентраций коэнзима Q₁₀, и хлорофилла, которые можно ввести в микроэмульсию при мольном соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин]=0,6, были получены образцы с составом (мас.%): лецитин – 19,1, олеиновая кислота – 4,3, вазелиновое масло – 33,9, жирное масло кокоса – 33,9, эфирное масло куркумы – 4,3, вода – 4,5. Путем приготовления серии образцов с различной концентраций было выяснено, что в микроэмульсию в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – масло кокоса – эфирное масло куркумы – вода при мольном соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин]=0,6 можно ввести до 0,25 мас.% коэнзима Q₁₀; при более высоких концентрациях наблюдалось выпадение осадка. С помощью аналогичного эксперимента установлено, что микроэмульсию в системе: лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – жирное масло кокоса – эфирное масло куркумы – вода можно ввести до 0,3 мас.% хлорофилла.

Для исследования максимальной концентрации альфа-токоферола ацетата, которую можно ввести в микроэмульсию, были получены образцы с составом (мас.%): лецитин – 19,1, олеиновая кислота – 4,3, вазелиновое масло – 33,9, масло гака – 33,9, эфирное масло куркумы – 4,3, вода – 4,5. Путем приготовления серии образцов с различной концентраций было выяснено, что в рассмотренную микроэмульсию можно ввести до 0,5 мас.% альфа-токоферола ацетата. Также было выяснено, что в микроэмульсию в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – жирное масло гака – эфирное масло куркумы – вода можно ввести до 1 мас.% экстракта зеленого чая.

Методом динамического светорассеяния был изучен гидродинамический диаметр капель микроэмульсий, содержащих рассмотренные антиоксиданты. В качестве примера на рис. 1 представлены данные по распределению капель по размеру (анализ по числу частиц) для образца микроэмульсии с маслом гака и концентрацией альфа-токоферола ацетата 0,2 мас.%. Представлены результаты трех параллельных опытов. Гидродинамический диаметр капель такой микроэмульсии составляет $22,6 \pm 0,9$ нм. Частицы

микронного размера в системе обнаружены не были, результаты трех экспериментов хорошо воспроизводятся.

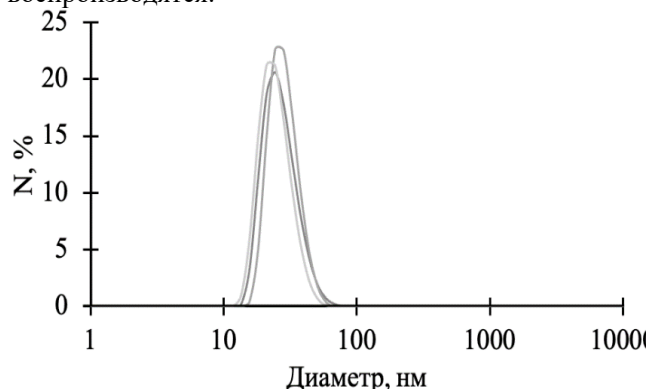


Рис. 1. Гидродинамический диаметр микроэмульсии в системе лецитин – олеиновая кислота – вазелиновое масло – жирное масло гака – эфирное масло куркумы – вода, с концентрацией альфа-токоферола ацетата 0,2 мас. %.

Для микроэмульсий с другими антиоксидантами были получены схожие результаты. Например, гидродинамический диаметр капель микроэмульсии с маслом гака и концентрацией экстракта зеленого чая 0,25 мас. % составлял $21,5 \pm 0,5$ нм. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии аналогичного состава, не содержащей биологически активных добавок, составлял $9 \pm 0,7$ нм. Возрастание диаметра капель исследованных микроэмульсий по сравнению с контролем можно объяснить влиянием биологически активных добавок, которые могут встраиваться в монослой молекул поверхностно-активных веществ на границе «масло-вода», изменяя его свойства.

Таким образом, на примере нескольких веществ: убихинона (коэнзима Q₁₀), хлорофилла, альфа-токоферола ацетата и экстракта зеленого чая, показана возможность использования обратных

микроэмульсий в системах лецитин – олеиновая кислота – смесь масел – вода как носителей биологически активных веществ с антиоксидантным действием. Полученные результаты являются основой для разработки медицинских и косметических средств с антиоксидантным действием на основе микроэмульсий в системах лецитин – олеиновая кислота – масло гака или масло кокоса – эфирное масло куркумы – вода.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Костюченко М.Ю. и др. Микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы лецитина как системы для трансдермальной доставки лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14, № 1–2. – С. 69–75.
2. Мурашова, Н. М. Микроэмульсии лецитина как носители лекарственных веществ // Коллоидный журнал. – 2023. – Т. 85, № 5. – С. 629-640.
3. Медведев О. С. Замедление процессов старения: в фокусе коэнзим q10 // Трудный пациент. – 2012. – №4. – С. 50-58.
4. Тагауов, Е. Д. Хлорофиллы как антиоксиданты // Химия, физика, биология, математика: теоретические и прикладные исследования: Сборник статей по материалам LXVIII международной научно-практической конференции, Москва, 20 января 2023 года. Том 1 (53). – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Интернаука", 2023. – С. 6-13
5. Макарова, В. Г. Дозозависимое влияние альфа-токоферола ацетата на показатели перекисного окисления липидов в эксперименте // Российский медико-биологический вестник имени академика И.П. Павлова. – 2007. – Т. 15, № 1. – С. 18-24.
6. Ми Чжон Ким, Чжэ Хун Ким, Джун Хо Ким, Янг Чжун Ким и др. Сравнительные исследования антиоксидантных свойств и профилей катехинов обычного и органического зеленого чая // J Korean Soc Appl Biol Chem. – 2015. – №58. – С. 475-480.

УДК 544.77

Шарапова Е.К., Мурашова Н.М.

Экстрагент – содержащие микроэмульсии на основе додецилсульфата натрия для выщелачивания цветных металлов из рудного сырья

Шарапова Екатерина Константиновна – аспирант; kate-dronova@ya.ru

Мурашова Наталья Михайловна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии; namur_home@mail.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье изучена возможность применения обратных (вода в масле) микроэмульсий в системе додецилсульфат натрия — капроновая кислота — бутанол-1 — керосин — вода для выщелачивания металлов. На модельной системе с оксидами металлов и на образце окисленного кобальто-медного концентрата показана селективность выщелачивания цветных металлов по сравнению с железом.

Ключевые слова: микроэмульсия, выщелачивание металлов, цветные металлы, додецилсульфат натрия, экстрагент, капроновая кислота, наноструктурированные среды

Extractant – containing microemulsions based on sodium dodecyl sulfate for leaching non – ferrous metals from ore raw materials

Sharapova E.K., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article examines the possibility of using inverse (water in oil) microemulsions in the system sodium dodecyl sulfate - caproic acid - butanol-1 - kerosene - water for leaching metals. Using a model system with metal oxides and a sample of oxidized cobalt-copper concentrate, the selectivity of leaching of non-ferrous metals compared to iron is shown.

Keywords: microemulsion, metal leaching, non-ferrous metals, sodium dodecyl sulfate, extractant, caproic acid, nanostructured media

Введение

Качество руд за последние десятилетия непрерывно падает. Решением этих проблем является разработка новых гидрометаллургических методов переработки сырья. К источникам цветных металлов в первую очередь следует отнести окисленные; бедные сульфидные и богатые труднообогатимые руды цветных металлов как разрабатываемых, так и разведываемых месторождений. Несмотря на низкое содержание ценных компонентов, перспективность использования техногенных отходов и некондиционных руд очевидна, так как позволяет одновременно решать целый ряд экономических, социальных и экологических проблем. Исходя из того, что техногенные образования располагаются в зоне действующих предприятий, не требуют вскрышных работ, оснащения транспортными и энергетическими коммуникациями, обеспечены трудовыми ресурсами, требуемые затраты на их переработку могут быть значительно ниже, чем при организации эксплуатации новых месторождений. Одним из наиболее эффективных методов переработки руд с большим содержанием целевых компонентов является выщелачивание. Для производства цветных металлов часто применяют выщелачивание серной кислотой, иногда используют аммиачное выщелачивание. При переработке некондиционного сырья эти технологии характеризуются низким извлечением ценных компонентов, низким уровнем экологической безопасности.

В химической технологии, в том числе в гидрометаллургии особый интерес представляет

переработка с использованием наноматериалов и наноструктурированных сред [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан метод выщелачивания металлов из различных видов сырья с помощью микроэмульсий (МЭ), содержащих различные экстрагенты. Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в микроэмульсионную фазу (экстракция) уже на стадии обработки твёрдой фазы (выщелачивания) [2]. Ранее на модельной системе с CuO была показана возможность использования для выщелачивания металлов микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода [3].

Целью данной работы было оценка возможности применения микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания металлов из различного рудного сырья.

Экспериментальная часть

Среди экстрагентов металлов высокомолекулярные карбоновые кислоты по своей эффективности и экстракционной способности занимают особое место. Высокая растворимость их в органических растворителях, незначительная растворимость в воде, сравнительно большая экстракционная емкость по отношению к металлам позволяют использовать их для извлечения и разделения отдельных элементов. В качестве

экстрагентов были взяты монокарбоновые кислоты с короткой (уксусная, C2, валериановая C5), средней (капроновая C6, каприловая C8) и длинной (лауриновая C12, олеиновая, C18) углеводородной цепью.

На модельной системе из оксидов металлов (CuO, NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃) было проведено сравнение влияния различных карбоновых кислот на степень извлечения цветных металлов. Выбор модельной системы обусловлен высокой распространенностью этих цветных металлов в рудном и техногенном сырье, часто в сочетании с железом.

Модельная система была получена методом осаждения водных растворов их солей. Для этого использовали растворы с концентрацией 1 моль/л: никель серноокислый (II) 7-водный (NiSO₄•7H₂O), марганец (II) серноокислый 5-водный (MnSO₄•5H₂O), гексогидрат нитрата кобальта (Co(NO₃)₂•6H₂O), нонагидрат нитрата железа (Fe(NO₃)₃•9H₂O), тригидрат нитрата меди (Cu(NO₃)₂•3H₂O). Растворы смешивали в конической колбе при перемешивании на магнитной мешалке в течении одного часа со скоростью 200 об/мин. При непрерывном перемешивании проводили нейтрализацию исходного раствора 1М раствором щелочи NaOH. Количество щелочи рассчитывали из уравнений реакций. За время перемешивания 10 мин, отстаивания - 120 минут возникала граница раздела фаз между раствором и осадком. Далее водную фазу сливали. Осадок промывали дистиллированной водой до нейтральных значений pH (около 10 раз). Далее осадок в течении 4 часов высушивали при температуре 120 °С. Следующим этапом было прокалывание порошка при температуре 600 °С в муфельной печи в течении 4 часов. После остывания проводили измельчение до размера частиц менее 0,08 мм

Для определения содержания металлов в полученном образце применяли кислотное разложение с последующим измерением на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Для этого навеску анализируемой пробы массой 0,2 г поместили в термостойкую пластиковую пробирку вместимостью 15 см³, с помощью пипетки приливали 1 см³ концентрированной соляной кислоты. Вращательными движениями колбы осторожно перемешивали. Пробирку закрывали пластиковой крышкой и выдерживали 1,5 часа. Далее с помощью пипетки приливали 1 см³ концентрированной азотной кислоты. Пробирку поставили на электроплитку при температуре 180 °С на 1 час с последующим охлаждением до комнатной температуры. Полученный раствор довели до объема 50 см³ деионизированной водой и перемешали. Определение содержания металлов проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной аргонной плазмой Agilent 7900 (Agilent Technologies, США) и компьютера с установленным программным обеспечением MassHunter 4.3 Workstation Software Version C.01.03 (Agilent Technologies, США). Анализ был осуществлен в соответствии с руководством по

эксплуатации применяемого оборудования. Измерение аналита проводили в двух параллелях. Анализ выполняют в виде серии измерений, включающей следующие образцы: фоновый градуировочный раствор, градуировочные растворы, раствор холостой пробы, растворы проб. Измерение концентрации элементов в анализируемом растворе определяли по градуировочному графику, представляющему собой зависимость интенсивности сигнала от концентрации элемента, построенному по результатам измерений серии градуировочных растворов. Концентрации металлов в модельной системе составили (г/кг): Co – 163,9; Cu – 186,2; Fe – 98,9; Mn – 209,9; Ni – 207,9.

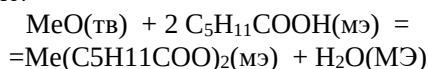
Выщелачивание проводили в закрытой колбе при температуре 80 °С при соотношении массы твердой фазы (г) и объема жидкой (мл) 1:50 (объем жидкой фазы составлял 80 мл) при одновременном механическом перемешивании со скоростью 1000 об·мин⁻¹ на магнитной мешалке ICT Basic и ультразвуковом воздействии мощностью 26.2 Вт, создаваемом с помощью ультразвукового диспергатора УЗД 13-0.1/22. В ходе выщелачивания отбирали по две пробы микроэмульсии объемом 2 мл. Чтобы удалить взвешенные частицы твердой фазы, пробы микроэмульсии центрифугировали со скоростью 3500 об·мин⁻¹ в течение 30 мин в центрифуге. Металлы реэкстрагировали из микроэмульсии путем смешивания с трехкратным по объему количеством одномолярного раствора соляной кислоты. Для завершения процесса реэкстракции и разделения фаз образцы выдерживали не менее суток при комнатной температуре. Далее водную фазу разбавляли деионизированной водой и определяли содержание металлов с помощью масс-спектрометра.

Высокие степени извлечения показали микроэмульсии со средней длинной цепи, но наиболее эффективной оказалась микроэмульсия, содержащая капроновую кислоту с концентрацией 2 моль/л. Гидродинамический диаметр капель микроэмульсии, определенный методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK) составил 7,5±1,3 нм.

На рис. 1 приведены результаты выщелачивания металлов на модельной системе из оксидов. Для Mn, Co, Ni и Fe наиболее активно выщелачивание идет в течение первого часа, далее их концентрации в МЭ изменяются незначительно; концентрация меди в МЭ быстро увеличивается в течение первого часа, далее возрастает с примерно постоянной скоростью в течении всего эксперимента. По извлечению металлы располагаются следующим образом: Cu>>Mn>Ni≈Co>Fe, т.е. наблюдается селективность извлечения цветных металлов по сравнению с железом, лучше всего извлекается медь. За 5 часов выщелачивания достигались следующие степени извлечения металлов, %: Cu – 47.6, Mn – 12.8, Ni – 9.4, Co – 9.1, Fe – 4.3.

Извлечение металлов с МЭ, содержащую экстрагент капроновую кислоту с образованием

средних солей капроновой кислоты и соответствующих металлов. Для двухвалентных металлов можно написать следующее обобщенное уравнение:



Для Fe(III) это уравнение будет выглядеть следующим образом:

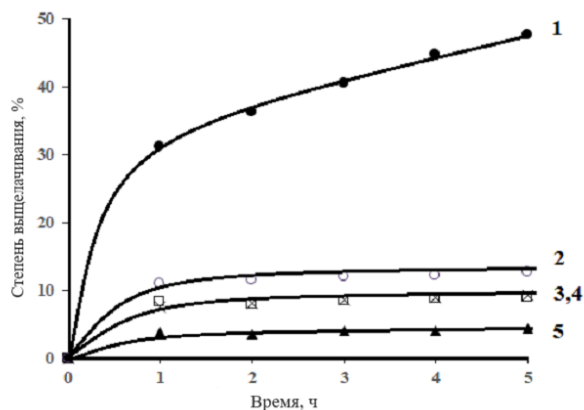
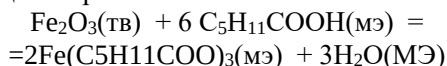


Рис. 1. Микроэмульсионное выщелачивание металлов на модельной системе из оксидов. 1 – Cu, 2 – Mn, 3 – Co, 4 – Ni, 5 – Fe.

В качестве примера практического применения было изучено выщелачивание Cu, Co, Ni, Mn и Fe из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью микроэмульсий, содержащих капроновую кислоту в качестве экстрагента, так как она показала высокую эффективность при выщелачивании металлов на модельной системе. Содержание металлов в концентрате было следующее (г/кг): Co – 87,0; Cu – 9,4; Ni – 4,0; Mn – 4,1; Fe – 107,0. Результаты показаны на рис. 2.

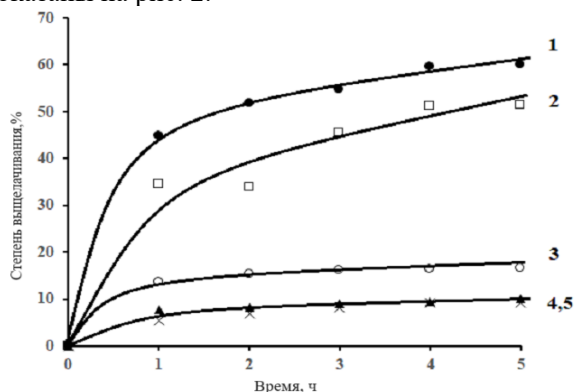


Рис. 2 Микроэмульсионное выщелачивание металлов из окисленного кобальто-медного концентрата. 1 – Cu, 2 – Co, 3 – Mn, 4 – Fe, 5 – Ni.

Результаты выщелачивания из кобальто-медного концентрата аналогичны полученным для модельной системы – наблюдается активное извлечение металлов в течение первого часа, затем процесс идет с примерно постоянной скоростью. Лучше всего извлекаются медь и кобальт, за 5 часов выщелачивания достигалось следующее извлечение, %: Cu – 60,0, Co – 51,3, Mn – 16,5, Fe – 10,0, Ni – 9,3.

Для оценки степени воздействия УЗ проводили выщелачивание из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью микроэмульсий, содержащих капроновую кислоту, при величинах мощности: 10 Вт, 31,6 Вт, 63,1 Вт, 158,5 Вт. При увеличении мощности УЗ степени выщелачивания марганца увеличились, а кобальта, меди, никеля не изменились. При увеличении концентрации капроновой кислоты с 0,25 моль/л до 2 моль/л в системе додецилсульфат натрия – капроновая кислота – бутанол-1 – керосин – вода степени извлечения меди и кобальта увеличивались, а никеля и железа не изменялись.

Заключение

Таким образом, показана возможность использования обратной МЭ на основе додецилсульфата натрия, содержащей экстрагент капроновую кислоту, для селективного извлечения цветных металлов и их отделения от железа уже на стадии выщелачивания. Это дает возможность совмещения стадий выщелачивания и жидкостной экстракции при переработке сырья, содержащего цветные металлы в малых количествах.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Купцова М.Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. №6. С. 64-69
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т.56. №1. С.56-71.
3. Полякова А.С., Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т.93. №2. С. 249-256

УДК 544.35+539.21

Янатьева А.М., Курчатова Т.В., Ягутьян М.С., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю.

Влияние наночастиц Al_2O_3 на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий на основе стирола и дивинилбензола

Янатьева Анастасия Михайловна – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии anastasia.yanatjeva@yandex.ru

Курчатова Тимофей Вадимович – бакалавр 3-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ягутьян Мария Сергеевна – бакалавр 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Кулиева Лэйла Эльнуровна – аспирант 4-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королева Марина Юрьевна – доктор химических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе представлено исследование дисперсности и устойчивости обратных высококонцентрированных эмульсий с различным содержанием наночастиц оксида алюминия, полученных методом химического осаждения. При включении в состав обратных эмульсий наночастиц Al_2O_3 средний диаметр капель водной фазы незначительно возрастал. При этом устойчивость эмульсий к отслаиванию водной фазы при 25 и 65 °C возрастала, что было особенно заметно при 25 °C.

Ключевые слова: обратные высококонцентрированные эмульсии, устойчивость эмульсий, теплоаккумулирующие материалы

Influence of Al_2O_3 nanoparticles on the stability of highly concentrated emulsions of styrene and divinylbenzene

Yanatjeva A.M., Kurchatov T.V., Iagutian M. S., Kulieva L.E., Koroleva M.Y.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The paper presents a study of the dispersion and stability of inverse highly concentrated emulsions with different content of alumina nanoparticles prepared by chemical precipitation. When Al_2O_3 nanoparticles were incorporated into the inverse emulsions, the average diameter of the aqueous phase droplets increased slightly. At the same time, the stability of the emulsions to the aqueous phase separation at 25 and 65 °C increased, which was especially noticeable at 25 °C.

Key words: highly concentrated water-in-oil emulsions, emulsion stability, heat storage materials

Введение

Применение материалов с теплоаккумулирующим эффектом (phase changing materials – PCM) в различных отраслях строительства имеет множество преимуществ. PCM – это вещества, способные поглощать и выделять достаточно тепловой энергии при фазовом переходе для обеспечения охлаждения или накопления тепла. PCM способны поглощать избыток тепловой энергии и в дальнейшем высвободить его при дефиците. Ограждающие конструкции зданий с использованием PCM аккумулируют энергию солнечного излучения во время пиковых значений температур в дневное время, и расходуют ее при более низких температурах, что приводит к снижению энергопотребления. Инкапсулирование PCM в различные матрицы позволяет избежать их растекания при переходе в жидкообразное состояние. Использование полимерных пористых материалов для инкапсулирования PCM позволяет создавать высокоустойчивые капсулы различного размера с разным содержанием PCM [1].

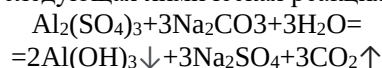
Одним из наиболее эффективных методов получения высокопористых полимерных материалов является метод, основанный на полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ), позволяющий контролировать строение полимерной матрицы. Свойства полимерных материалов,

получаемых данным методом, зависят от строения и устойчивости исходных эмульсий. Добавление наночастиц оксидов металлов в полимерную матрицу повышает термо- и огнестойкие свойства композита. В данной работе были использованы наночастицы оксида алюминия.

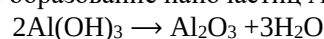
Экспериментальная часть

Целью данной работы являлось изучение устойчивости обратных ВКЭ с дисперсионной средой, состоящей из стирола и дивинилбензола с различным содержанием наночастиц Al_2O_3 (0, 1 и 5 мас.%), и дисперсионной фазой из бидистиллированной воды. Объемная фаза дисперсионной фазы обратных эмульсий составила 90 об.%.

При синтезе наночастиц Al_2O_3 в водной фазе протекала следующая химическая реакция:



Полученный осадок гидроксида алюминия промывали дистиллированной водой, центрифугировали, сушили при 100 °C и прокалывали при 900 °C. При прокалывании происходило образование наночастиц Al_2O_3 :



На рис. 1 приведена микрофотография полученных наночастиц оксида алюминия. Средний размер наночастиц составил 80 ± 8 нм.

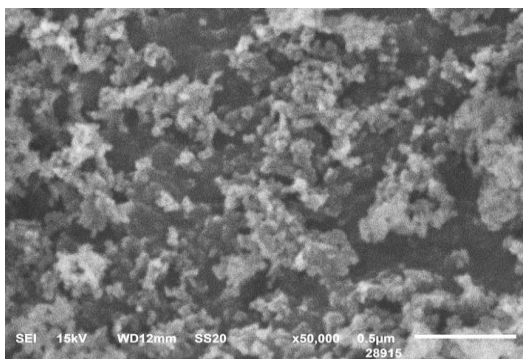


Рис. 1. СЭМ-изображение наночастиц оксида алюминия

При получении ВКЭ наночастицы Al_2O_3 добавляли в органическую фазу при умеренном перемешивании. Затем получали ВКЭ по стандартной методике. Полученные образцы ВКЭ исследовали с помощью оптического микроскопа. Микрофотографии полученных эмульсий и распределения капель водной фазы по размерам представлены на рисунках 2-4.

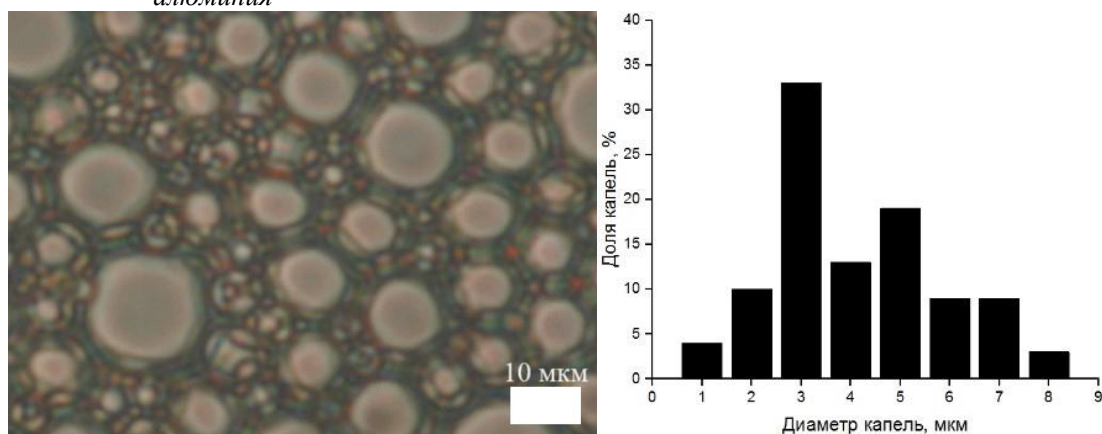


Рис. 2. Фотография ВКЭ с долей дисперсной фазы 90 % (слева) и распределение капель водной фазы по размерам (справа)

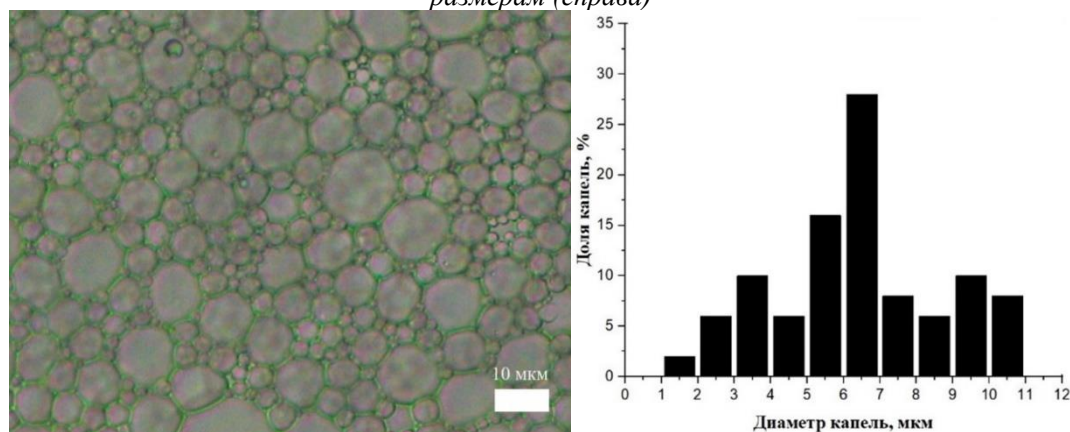


Рис. 3. Фотография ВКЭ с долей дисперсной фазы 90 %, содержащей 1 мас.% наночастиц Al_2O_3 (слева) и распределение капель водной фазы по размерам (справа)

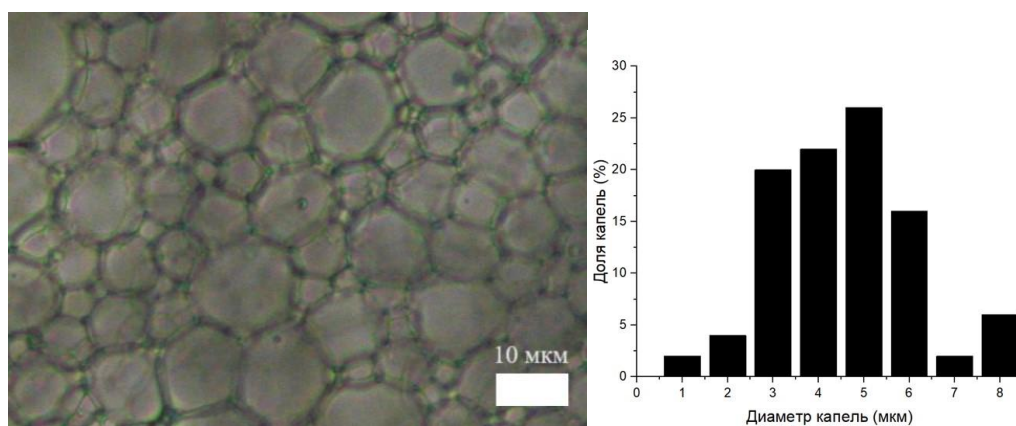


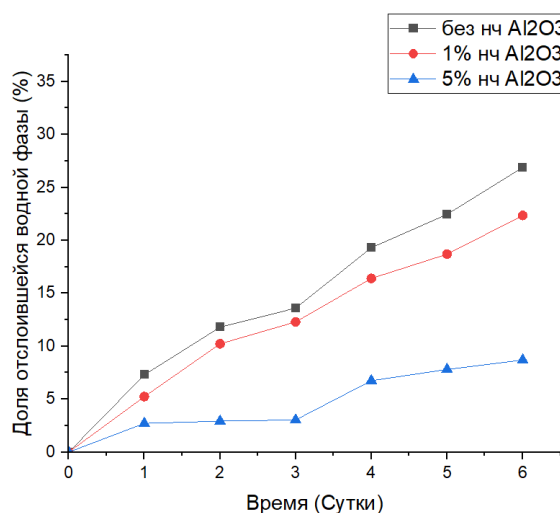
Рис. 4. Фотография ВКЭ с долей дисперсной фазы 90 %, содержащей 5 мас.% наночастиц Al_2O_3 (слева) и распределение капель водной фазы по размерам (справа)

В табл. 1 приведены средние размеры капель водной фазы в исследованных ВКЭ.

Таблица 1.

Средний диаметр капель водной фазы от концентрации наночастиц оксида алюминия

Концентрация наночастиц Al_2O_3 , мас.%	Средний диаметр капель водной фазы, мкм
0	$3,3 \pm 0,3$
1	$3,4 \pm 0,3$
5	$4,5 \pm 0,4$



Устойчивость ВКЭ к отслаиванию водной фазы исследовалась при 25 и 65 °C. На рис. 5 представлены кинетические кривые отслаивания водной фазы из эмульсий.

Установлено, что с увеличением концентрации наночастиц Al_2O_3 в составе ВКЭ устойчивость эмульсий к отслаиванию водной фазы заметно возрастала. Особенно заметно снижение скорости расслаивания ВКЭ, содержащий 5 мас.% наночастиц, при 25 °C.

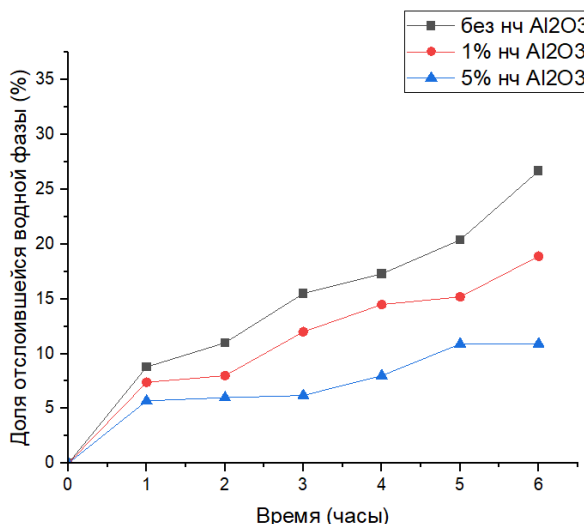


Рис. 5. Кинетические кривые отслаивания водной фазы из обратных эмульсий при температуре 25 °C (слева) и 65 °C (справа)

По начальным участкам кинетических кривых были определены скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени (табл. 2).

Таблица 2.

Зависимость скорости отслаивания водной фазы в начальные моменты времени из высококонцентрированных обратных эмульсий от концентрации наночастиц Al_2O_3 .

Концентрация наночастиц Al_2O_3 , мас.%	Скорость отслаивания водной фазы, 10^6 c^{-1}
0	$24,4 \pm 0,5$
1	$20,6 \pm 0,5$
5	$18,5 \pm 0,5$

Как видно из приведенных данных, скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени заметно снижается с увеличением концентрации наночастиц оксида алюминия.

Заключение

Таким образом, при включении в состав обратных ВКЭ наночастиц Al_2O_3 средний диаметр капель водной фазы незначительно возрастал. При этом устойчивость ВКЭ к отслаиванию водной фазы значительно возрастала, что было особенно заметно при 25 °C.

Список литературы

- Кулиева Л. Э., Королёва М. Ю. Капсулирование предельных углеводородов в высокопористых

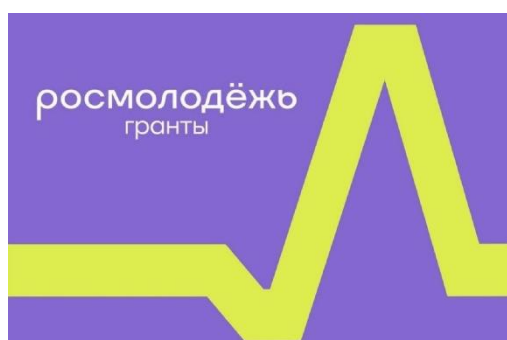
наноматериалах //Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 9 (258). – С. 135-137.

- Королева М. Ю., Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Ракиткин А. И., Широких С. А., Юртов Е. В. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе //Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 3. – С. 290-299.
- Широких С. А., Кулиева Л. Э., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе //Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 6. – С. 771-780.
- Кулиева Л. Э., Широких С. А., Загоскин П. С., Королёва М. Ю., Юртов Е. В. Изучение влияния состава дисперсной среды на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий //Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 10 (220). – С. 20-22.
- Королева М. Ю., Горбачевский О. С., Юртов Е. В. Парафиновые эмульсии, стабилизированные полимером, ПАВ и наночастицами // Теоретические основы химической технологии. – 2017. – Т. 51. – № 1. – С. 118-126.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVIII

№ 6 (285)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9