

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 7

Москва
2021

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV,
У78 № 7 (242). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 116 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», 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

- Бардин А.Н., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Ковалевич В.В., Морозова П.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТОМ7
- Будаев А. В., Корягина П. С., Кравченко Т.П., Цыриторов Ц.Б.
ВЛИЯНИЕ ТРИГИДРАТА АЛЮМИНИЯ И ОКИСИ СУРЬМИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СШИТОГО СИЛАНОЛЬНЫМ СПОСОБОМ ПОЛИЭТИЛЕНА10
- Ванцян М.А., Букреева Т.В., Малахов С.Н., Олихова Ю.В., Костромина Н.В.
ПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И МИКРОКАПСУЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫМ ОЛИГОМЕРОМ.....13
- Вераксо Д.Э., Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д.
АНТИКОРРОЗИОННАЯ ГРУНТОВКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА.....16
- Зеленская А.Д., Малявина Я.М., Федякова Н.В., Павлов А.В.
ЭПОКСИДНАЯ МЕЖОПЕРАЦИОННАЯ ГРУНТОВКА ДЛЯ СУДОСТРОЕНИЯ И СУДОРЕМОНТА19
- Кириллов В.Е., Перов С.А., Жуков А.М., Биличенко Ю.В.
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНА НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И ЕГО МЕТАКРИЛОВОГО ПРОИЗВОДНОГО С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ22
- Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Ущeko И.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА.....25
- Колесникова И.С., Сатаева А.Р., Серегина Т.С., Филимонова Е.А., Ивановская Е.В., Дятлов В.А.
ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОЛИ-2-ЦИАНОАКРИЛАТНЫЕ НАНОКАПСУЛЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ ПОЛИНУКЛЕАТИДОВ28
- Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Осипчик В.С., Шишкинская В.А., Жиронкина Н.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА АДГЕЗИЮ ТЕРМОРЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО31
- Малахов А.А., Рускол И.Ю., Шестакова А.К., Чистяков Е.М.
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРАХ35

Малаховский С.С., Костромина Н.В.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН.....38

Масленникова В.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЕВРОПИЯ И β -ДИКЕТОФОСФАЗЕНА.....41

Морозова П.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Аругтюнова А.М., Тукан Ю.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОМ.....44

Морозова Т.В., Куприянова Е.В., Осипчик В.С., Яковлева К.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНОКОМПОЗИТОВ47

Пелясова Д.А., Крутских Д.В., Солдатов М.А., Квасников М.Ю.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ SLIPPERY LIQUID-INFUSED POROUS SURFACES.50

Рудакова Н.А., Бурмицкий М.С., Олихова Ю.В., Полякова П.М.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-20 С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ ДИЦИАНДИАМИДОМ54

Самосудова О.С., Тиманцев Я.А., Тихонов Н.Н., Кассин А.С., Крамарев Д.В.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РЕЦИКЛИНГА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА58

Шишкинская В.А., Кеймах М.Д., Кравченко Т.П., Пиминова К.С., Аскадский А.А.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТОВ, НАПОЛНЕННЫХ СТЕКЛО- И УГЛЕТКАНЬЮ62

Технология органических веществ

Воропаев П.А., Золотарева М.С., Штепа О.И., Луганский А.И.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В БИОТОПЛИВНЫЕ ФРАКЦИИ66

Гривин А.В., Золотарев Е.С., Медведев В.В., Дубровский В.С., Козловский И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ69

Девярых А.С., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Варламова Е.В., Воронов М.С., Староверов Д.В.

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТИЛПИРАЗОЛОВ72

Кособреева А.А., Луганский А.И., Курьяков В.Н.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ76

Ларина С.О., Бакурина Н.В., Качаева А.С., Кысина В.М., Шафиев Д.Н., Воронов М.С. ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-АЦЕТОНИД-3-АЦИЛГЛИЦЕРИНА ИЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЗОЛЬКЕТАЛЯ КАК ПЕРВОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА МОНОГЛИЦЕРИДА	79
Ноговицина В.Э., Козеева И.С., Терентьева Д.Д., Воронов М.С. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.....	82
Савельев Е.А., Черепанова А.Д., Сапунов В.Н. ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИНИЛХЛОРИДА ..	84
Строкова В.А., Зарубин П.И., Луганский А.И. МОДИФИКАЦИЯ БИТУМНО ВЯЖУЩЕГО ДОБАВКОЙ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА	87
Щукина А.А., Тарасенко О.В., Зубенко А.Д., Федорова О.А. ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ.....	91
Ягушова М.А., Бормотов Н.И., Серова О.А., Шишкина Л.Н., Перевалов В.П., Никитина П.А. СИНТЕЗ, ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ ВИРУСА ОСПОВАКЦИНЫ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-АРИЛ-1- ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛИМИДАЗОЛ-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	94
Технология химико-фармацевтических средств	
Антонов Г.А., Семчукова М.И., Ткаченко С.В., Ощепков М.С. СИНТЕЗ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕВУЮ АМИНОГРУППУ.....	98
Ладик И.Е., Алексеева Е.А., Попков С.В., Вележева В.С. ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3- ИНДОЛИНОНОВ (ГЕМИИНДИГОИДОВ)	101
Маркасов Г. В., Цаплин Г.В., Попков С.В. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ N⁴-ЗАМЕЩЕННЫХ-N¹-(1,2,4- ТРИАЗОЛ-1-ИЛАЦЕТИЛ)СЕМИКАРБАЗИДОВ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ.....	104
Семёнкин А.С., Аббасова К.Р., Осипова Н.С., Завадовский Р.А., Поливанова А.Г., Шипуло Е.В. СИНТЕЗ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНАЛОГОВ ГАММА- АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВОСУДОРОЖНОЙ АКТИВНОСТЬЮ.....	107
Серегин М.С., Попков С.В. СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-МЕТИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-3-АЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9- ОНОВ - КЛЮЧЕВЫХ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ФУНГИТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ	111

Химическая технология полимерных материалов

УДК 678.5

Бардин А.Н., Горбунова И.Ю., Полуниин С.В., Ковалевич В.В., Морозова П.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ, РЕОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТОМ

Бардин Алексей Николаевич – студент 4-го курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; Горбунова Ирина Юрьевна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры технологии переработки пластмасс;

Полуниин Степан Владимирович – аспирант 2-го года, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс; mcnion@gmail.com.

Ковалевич Вероника Викторовна – студент 1-го курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс;

Морозова Полина Алексеевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В работе исследованы теплофизические, реологические и физико-механические свойства эпоксидной смолы, модифицированной поликарбонатом. С помощью консистометра Хепплера получены термомеханические кривые, ударная вязкость исследована методом Динстанта, методом осцилляции получены кривые вязкости смесей на основе эпоксидной смолы с различным содержанием поликарбоната.

Ключевые слова: эпоксидная смола, поликарбонат, связующие, термомеханический анализ, осцилляция, прочностные характеристики.

STUDY OF THE THERMOPHYSICAL, RHEOLOGICAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF AN EPOXY BINDER MODIFIED WITH POLYCARBONATE

Bardin A.N., Gorbunova I.Y., Polunin S.V., Kovalevich V.V., Morozova P.A.

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

In this paper, the thermophysical, rheological and physical and mechanical properties of an epoxy resin modified with polycarbonate were studied. Thermomechanical curves were obtained using the Heppler consistometer, the impact strength was studied by the Dinstant method, and the viscosity curves of mixtures based on epoxy resin with different polycarbonate contents were obtained by the oscillation method.

Key words: epoxy resin, polycarbonate, binders, thermomechanical analysis, oscillation, strength characteristics.

Введение

В настоящее время эпоксидные смолы нашли широкое применение в качестве конструкционного материала во многих областях промышленности, таких как авиастроение и машиностроение [1]. Их применение во многих сферах обусловлено уникальным сочетанием теплофизических, физико-механических, и диэлектрических характеристик. Присущая им высокая адгезионная прочность и хорошая перерабатываемость также расширяют область их применения при производстве клеев, покрытий и матрицы для современных армированных волокнами пластмасс. К сожалению, эпоксидные смолы с высокой плотностью сшивки по своей сути являются хрупким материалом с недостаточной трещиностойкостью и низкой ударной вязкостью при комнатной температуре [2]. Чтобы преодолеть эти недостатки, было разработано множество методов для успешного повышения трещиностойкости эпоксидных смол. В целом, доминирующей стратегией, принятой для упрочнения эпоксидных смол, является добавление второй микрофазы в эпоксидную систему. Эти вторые микрофазы будут осаждаться в эпоксидную сетку во время отверждения. Таким образом, формирование многофазной структуры способно инициировать

различные механизмы упрочнения во время роста трещин.

К часто используемым добавкам относятся каучуки, неорганические наночастицы, жидкокристаллические полимеры и термопласты. Среди этих методов, многие добавки могут быть эффективны в качестве упрочняющих агентов для эпоксидных смол, но их недостатки ограничивают их применение в аэрокосмической промышленности [3]. Кроме того, для высокосшитых эпоксидных смол (трифункциональных и тетрафункциональных), обычно используемых в аэрокосмических композитах, некоторые добавки, такие как каучуки, являются неэффективными упрочнителями из-за снижения теплостойкости. Поэтому были выбраны суперконструкционные термопласты в качестве подходящих модификаторов для эпоксидных смол.

Инженерная термопластичная модификация эпоксидных смол, изучаемая с начала 1980-х годов, рассматривалась как эффективный способ повышения ударной вязкости эпоксидных смол без значительного снижения необходимых свойств, таких как высокая жесткость и прочность, хорошая термическая стабильность, химическая стойкость и устойчивость к ползучести.

Одним из таких термостойких термопластичных модификаторов является поликарбонат. Его

применение в качестве модификатора, повышающего прочностные характеристики, обусловлены его химическим строением [4].

Поликарбонат - хорошо известный инженерный термопласт, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками. Это прочный, легкий и оптически прозрачный термопласт, также он обладает высокой ударной вязкостью, стабильностью размеров и хорошими электрическими свойствами. Такое сочетание свойств делает его уникальным среди множества других термопластичных модификаторов.

Целью данной работы является изучение теплофизических, реологических и физико-механических свойств связующего на основе эпоксидного олигомера, модифицированного поликарбонатом (5, 10, 15, 20 м.ч.).

Экспериментальная часть

Модифицированные связующие были получены смешением эпоксидной смолы (ЭД-20) и поликарбоната Macrodon 2800 компании Bayer при помощи верхнеприводной мешалки при температуре 130°C в течение 4 часов. Был приготовлен ряд смесей с содержанием поликарбоната 5, 10, 15, 20 м.ч. без отвердителя.

Смеси связующего были подвергнуты вакуумированию для удаления пузырьков воздуха, образовавшихся при смешении.

В смеси поликарбоната и ЭД-20 был добавлен отвердитель диаминодифенилсульфон (ДАДФС) в количестве 30 м.ч. на 100 м.ч. эпоксидной смолы и был растворен при температуре 130°C в течение 20-30 минут.

Образцы смесей заливались в формы, повторно вакуумировались и отверждались при температуре 180°C в течение 8 часов.

Реологический анализ проводили без отвердителя на ротационном реометре Anton Paar MCR 302 методом осцилляции. Условия эксперимента: температура 130°C, амплитуда 10%, частота, изменяющаяся логарифмически, со 100 до 0,1 рад/с.

Термомеханический анализ проводили на консистометре Хешлера при скорости нагрева 2 °C/мин.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре методом Динстанта в соответствии с ГОСТ 14235-69.

Обсуждение результатов

При начальных напряжениях сдвига вязкость связующего тем выше, чем больше содержание поликарбоната (рис.1). При возрастании напряжения сдвига вязкость связующих практически не различается, что, вероятно связано с тем, что поликарбонат взаимодействует с эпоксидной смолой при растворении.

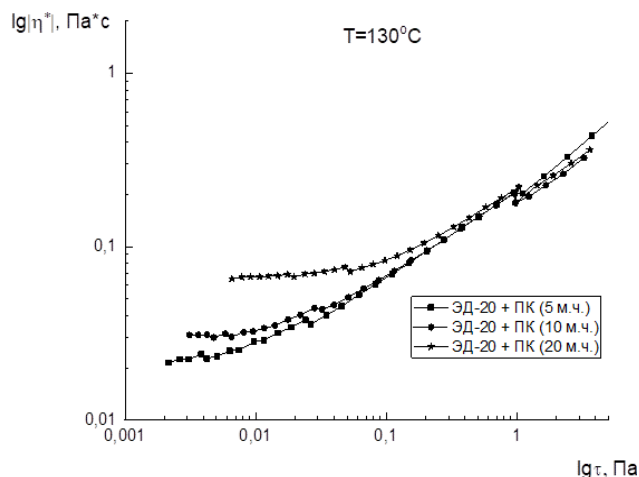


Рис. 1. Кривые вязкости связующих на основе ЭД-20 с различным содержанием поликарбоната при температуре 130 °С

Так как вязкость всех исследуемых связующих ниже 2 Па*с, можно сделать вывод о том, что их рекомендуется использовать для изготовления композиционных материалов, например, методом вакуумной инфузии, как наиболее дешевого и простого метода формования композиционных материалов.

Температура стеклования уменьшается с увеличением содержания поликарбоната в эпоксидной смоле (рис. 2). Это связано с тем, что у поликарбоната средняя температура стеклования ниже, чем у чистой отвержденной эпоксидной смолы. В случае смесей имеется одна температура стеклования, а увеличение содержания поликарбоната приводит к ее снижению.

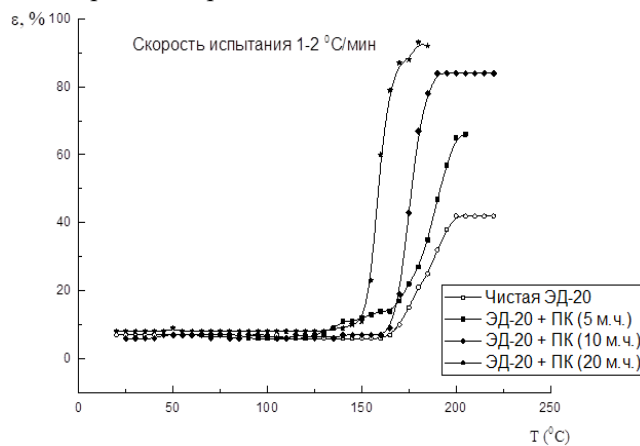


Рис. 2. Зависимость деформации образца от температуры испытания для чистой ЭД-20 и ЭД-20, модифицированной 5 м.ч., 10 м.ч. и 20 м.ч. ПК. Режим отверждения 180 °С 8 ч

При увеличении содержания поликарбоната в эпоксидной смоле свыше 5 м.ч. наблюдается увеличение ударной вязкости до 55 Мпа (рис.3).

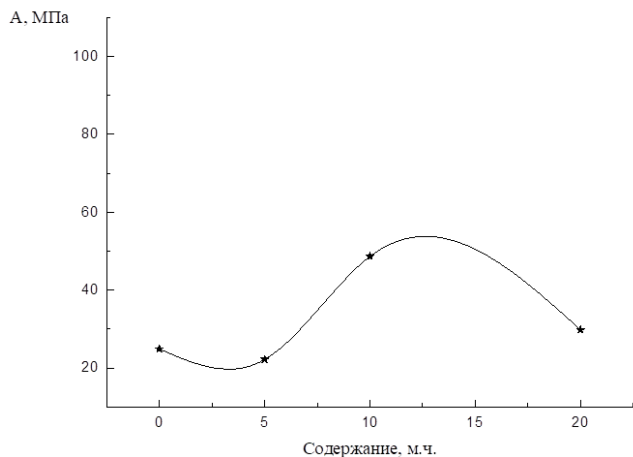


Рис. 3. График зависимости ударной вязкости от содержания поликарбоната. Режим отверждения 180°C 8 ч

При этом зависимость ударной вязкости проходит через максимум при 10 м.ч. ПК и снижается при содержании поликарбоната в смеси в количестве 20 м.ч.

Заключение

На кривых вязкости показано, что комплексная вязкость при начальных скоростях сдвига тем

больше, чем выше содержание поликарбоната в смесях.

По результатам термомеханического анализа видно, что температура начала стеклования снижается с увеличением содержания термопласта в эпоксидной смоле.

Наилучший показатель ударной вязкости наблюдается в образцах при содержании поликарбоната 10 массовых частей.

Список литературы

1. Мошинский Л.Я., Эпоксидные смолы и отвердители / Л.Я. Мошинский - Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд. – 1995. – 370 с.
2. Ли Х., Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл – Ленинград: Энергия. – 1973. – 416 с.
3. Wu S, Guo Q, Kraska M, Stvhn B, Mai Y-W (2013) Toughening epoxy thermosets with block ionomers: the role of phase domain size. *Macromolecules* 46:8190–8202.
4. Frigione ME, Mascia L, Acierno D (1995) Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins. *Eur Polym J* 31(11):1021–1029.

УДК 66.099

Будаев А. В., Корягина П. С., Кравченко Т.П., Цыриторов Ц.Б.

ВЛИЯНИЕ ТРИГИДРАТА АЛЮМИНИЯ И ОКИСИ СУРЬМИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СШИТОГО СИЛАНОЛЬНЫМ СПОСОБОМ ПОЛИЭТИЛЕНА

Будаев Алексей Витальевич – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; budaevaleksey98@gmail.com.

Корягина Полина Сергеевна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; Кравченко Татьяна Петровна – кандидат технических наук, главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

Цыриторов Цырен Батомункуевич – аспирант 3-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

В статье рассмотрены влияние тригидрата алюминия и окиси сурьмы на термостойкость, механические и огнезащитные свойства сшитого силаном полиэтилена низкой плотности. Показано, что при введении антипиренов в силанольносшитый полиэтилен термостойкие свойства полученного композита повышаются. Ключевые слова: силанольная сшивка, антипирены, кислородный индекс, синергетический эффект, термостойкость, полиэтилен.

INFLUENCE OF ALUMINUM TRIHYDRATE AND ANTIMONIUM OXIDE ON THERMAL RESISTANCE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SILANOL-CROSSED POLYETHYLENE

Budaev A.V., Koryagina P.S., Kravchenko T.P., Tsyritov T.B.

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

The article considers aluminum trihydrate and antimony oxide for heat resistance, mechanical and fire-retardant properties of silane-cross-linked low density polyethylene. It is shown that the introduction of fire retardants into silanol-crosslinked polyethylene increases the heat-resistant properties of the resulting composite.

Key words: silanol crosslinking, fire retardants, oxygen index, synergistic effect, heat resistance, polyethylene.

Введение

В настоящее время относительно недавно началось внедрение в производство силовых кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена в нашей стране. Использование изоляции из силанольносшитого полиэтилена позволяет увеличить температурный диапазон эксплуатации кабельной продукции до 150°C [1]. Однако, одной из проблем эксплуатации кабелей с изоляцией из сшитого силанольным способом полиэтилена является то, что на предприятиях кабельной отрасли не всегда обеспечивается необходимая степень сшивания и это приводит к негативным последствиям, таким как горение [2]. Горючесть полимеров обусловлена высоким содержанием углерода и водорода, из которого состоят макромолекулы. При нагревании макромолекулы легко распадаются на низкомолекулярные насыщенные и ненасыщенные углеводороды, которые подвергаются экзотермическим реакциям окисления. Единственное, что можно сделать, – это снизить их способность к возгоранию и поддержанию горения. Для этой цели, применяются добавки-антипирены, влияние которых рассмотрены в данной работе [3-4].

Экспериментальная часть

В качестве полиэтилена использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки Marpol LL6F803. Полимер производится в США компанией Marco Polo International Inc. Силан был виниловый триметоксисилан, под торговым наименованием

Dynasilan от Silvento, Германия, в жидкости. В качестве инициатора использовали перекись дикумила с торговым названием Dicap- from Hercules. Негалогенными антипиренами были тригидрат оксида алюминия и триоксид сурьмы в форме порошка от Merck. Оптимальное соотношение используемых наполнителей в композиционном материале подобрано экспериментальным путем. Для получения образцов сшитого полиэтилена был выбран двухстадийный метод сшивания Sioplas. Содержание геля в полиэтилене, сшитом силаном, определяли согласно ГОСТ Р 56782-2015. Растворителем, используемым при анализе содержания геля, был ксилол. Свойства при растяжении определяли с использованием Instron 6025 в соответствии с ГОСТ 34370-2017. Характеристики воспламеняемости были охарактеризованы с использованием предельного кислородного индекса в соответствии с ГОСТ 21793-76. Предельный кислородный индекс был определен как минимальный мольный процент кислорода в смеси кислорода и азота, необходимый для того, чтобы едва поддерживать горение материала в пламени первоначально при комнатной температуре в условиях метода испытаний.

Обсуждение результатов

Во многих областях применения существует потребность в улучшении свойств полиэтилена, в частности в отношении сопротивления тепловой деформации, но также может быть важным улучшение химической стойкости, растрескивания

под напряжением. Рассмотрим влияние антипиренов на огнезащитные характеристики сшитого полиэтилена.

Таблица 1 суммирует кислородный индекс при низком содержании кислорода и состав исследуемых образцов. Как видно из данной таблицы, кислородный индекс для сшитого полиэтилена выше, чем у чистого ПЭНП. Это может объясняться повышением термической стабильности ПЭНП вместе со сшиванием.

Данные таблицы 1 показывают, что предельный кислородный индекс повышается с числом тригидрата алюминия и триоксида сурьмы. В общем гидроксиды металлов, как ожидается, подавляют горючесть полимеров в основном с помощью разбавления горючего водяным паром, увеличивая теплоемкость материала и изолируя подложку от источника тепла и тем самым снижая скорость термической деградации.

Таблица 1. Предельный кислородный индекс

Образец №:	Sb ₂ O ₃ [м. ч]	Al(OH) ₃ [м. ч]	Винилтриметоксисилан [м. ч]	(LOI), %
1	0	0	0.0	17
2	0	0	1.5	20.4
3	0	30	0.0	22
4	0	10	1.5	19.7
5	0	20	1.5	21
6	0	30	1.5	24
7	30	0	0.0	18
8	10	0	1.5	19
9	20	0	1.5	20
10	30	0	1.5	22
11	15	15	1.5	26

Из таблицы 1 видно, что эффективность гидроксидов металлов более выражена при высокой нагрузке (>30 м.ч). Сравнение между образцами 6 и 10 показывает, что сшивание наполненного ПЭНП повышает предельный кислородный индекс.

Важный результат, показанный в таблице 1, — это использование Al(OH)₃ и Sb₂O₃, для которых кислородный индекс значительно увеличивается.

Другими словами, присутствует синергетический эффект при использовании Al(OH)₃ вместе с Sb₂O₃. К тому же интересно отметить, что при аналогичной нагрузке – особенно при более высоких нагрузках – тригидрат оксида алюминия ингибирует сгорание

более эффективно, чем триоксид сурьмы. Некоторые исследователи изучали механизм действия Al(OH)₃ и Sb₂O₃. Считается, что Sb₂O₃ эффективен в сочетании с антипиренами на основе галогенов. Некоторые исследователи изучили взаимодействие и синергизм гидроксидов металлов с боратом цинка и гидроксидом цинка.

В таблице 2 приведены результаты следующих композиций: прочность при растяжении и разрыве чистого ПЭНП (образец №1), СПЭ (образец №4), ПЭНП - Al(OH)₃ (образец №2), СПЭ- Al(OH)₃ (образец №5), ПЭНП - Sb₂O₃ (образец №3) и СПЭ - Sb₂O₃ (образец №6).

Таблица 2. Влияние Al(OH)₃ и Sb₂O₃ на растяжимость СПЭ

Образец №:	Относительное удлинение при разрыве, %	Предел прочности, МПа	Sb ₂ O ₃ [м. ч]	Al(OH) ₃ [м. ч]
1	576	12.2	0	0
2	23	8.4	0	30
3	48	10.5	30	0
4	395	14.5	0	0
5	22	11.7	0	30
6	30	12.7	30	0
7	23	11.7	15	15

Совершенно очевидно, что при добавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Sb_2O_3 прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве значительно снижаются. Возможно, это связано с недостаточным взаимодействием между полимером и наполнителем, что приводит к ухудшению их свойств. В отличие от этого, при сшивании ПЭНП повышается прочность при растяжении (образцы 5, 6, 7, 2, 3). Влияние $\text{Al}(\text{OH})_3$ на прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве сшитого полиэтилена показано на рисунке 1.

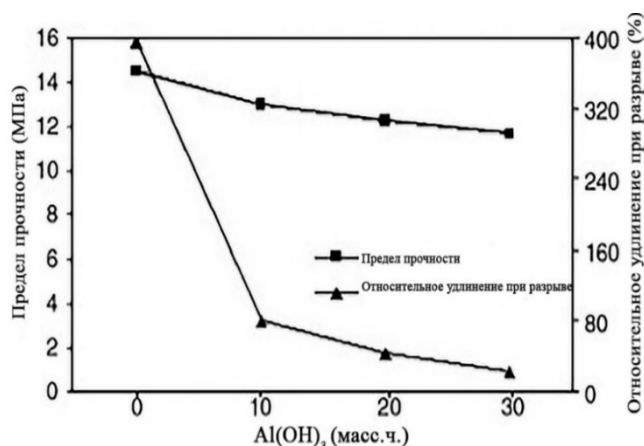


Рис. 1. Изменение прочности на разрыв и удлинения при разрыве СПЭ с содержанием $\text{Al}(\text{OH})_3$

Такие же результаты были получены и для образцов СПЭ- Sb_2O_3 (рис. 2).

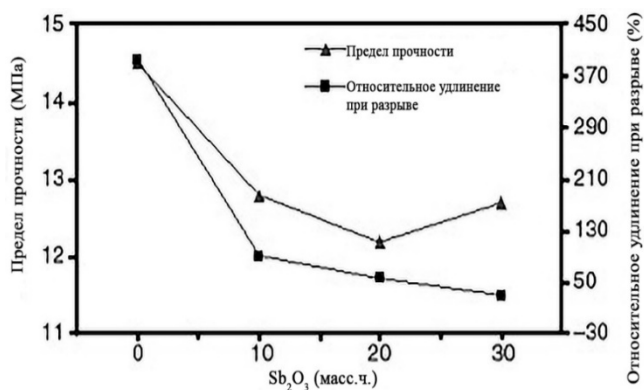


Рис. 2. Изменение прочности на разрыв и удлинения при разрыве из сшитого полиэтилена с содержанием Sb_2O_3

Как правило, механические свойства уменьшаются с увеличением содержания наполнителя.

Заключение

На основании полученных в работе данных можно сделать вывод, что образцы, наполненные гидроксидами металлов в качестве антипирена, демонстрируют значительное увеличение термических свойств по сравнению с исходным силанольноштытым полиэтиленом. Кислородный индекс увеличивается с увеличением содержания $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Sb_2O_3 . Однако, несмотря на увеличение термостойкости сшитого полиэтилена, совершенно очевидно, что при добавлении $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Sb_2O_3 прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве значительно снижаются. Возможно, это связано с недостаточным взаимодействием между полимером и наполнителем. Механические свойства уменьшаются с увеличением содержания наполнителя. По мере сшивания механические свойства наполненного ПЭНП улучшаются.

Список литературы

1. Мещанов Г.И., Пешков И.Б. Кабельная промышленность России - 2019. Итоги и прогнозы // *Кабели и Провода*. – 2020. – №1 (381). – 10 с.
2. Русанова С. Н. Модификация сополимеров этилена с полярными сомономерами предельными алкоксисиланами: дис. ...канд.техн.наук – Русанова Светлана Николаевна–К., 2017. 149 с.
- 3.Кодолов В. И. Замедлители [горения полимерных материалов](#).– М.: Химия, 1980.274с.
- 4.Табароский Л. Ю., Дмитриева Ю. Н. Огнебиозащита второго поколения//Промышленные покрытия. – 2013. – №5–6. – С. 60–61.

УДК 541.64 : 544.64

Ванцян М.А., Букреева Т.В., Малахов С.Н., Олихова Ю.В., Костромина Н.В.

ПОРИСТЫЕ ЧАСТИЦЫ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ И МИКРОКАПСУЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЭПОКСИДНЫМ ОЛИГОМЕРОМ

Ванцян Михаил Артавазович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории нанокапсул и адресной доставки лекарственных средств; miavan@yandex.ru;

Букреева Татьяна Владимировна – кандидат химических наук, начальник лаборатории нанокапсул и адресной доставки лекарственных средств;

Малахов Сергей Николаевич – кандидат химических наук, научный сотрудник Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии;

НИЦ «Курчатовский институт»

Россия, Москва, 123182, площадь академика Курчатова, дом 1.

Олихова Юлия Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В настоящей работе получены пористые частицы карбоната кальция и полиэлектролитные микрокапсулы на их основе, содержащие эпоксидный олигомер и отвердитель. Для формирования капсул использовали полистиролсульфонат натрия (полианион) и полиаллиламин гидрохлорид (поликатион). Частицы и капсулы модифицировали различным количеством эпоксидного олигомера Epikote-828 и аминного отвердителя Этал-45. Установлено, что отвердитель и олигомер, иммобилизованные на частицах и капсулах, реагируют друг с другом с образованием полимерных структур.

Ключевые слова: иммобилизация, адсорбция, карбонат кальция, микрокапсулы, полиэлектролиты, эпоксидные олигомеры, отвердители.

POROUS CALCIUM CARBONATE PARTICLES AND MICROCAPSULES BASED THEREON, MODIFIED BY EPOXY-OLIGOMER

Vantsyan M.A.^{1,2}, Bukreeva T.V.¹, Malakhov S.N.¹, Olikhova Y.V.², Kostromina N.V.²

¹ NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

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

In present study, we prepared calcium carbonate porous particles and polyelectrolyte microcapsules based thereon, containing epoxy-oligomer and curing agent. Poly(styrene sulfonic acid sodium salt) (polyanion) and poly(allylamine hydrochloride) (polycation) were used for capsules formation. Particles and capsules were modified by different amounts of epoxy oligomer (Epikote-828) and amine curing agent (Etal-45). It was found that immobilized curing agent and oligomer react resulting in polymer structures.

Keywords: immobilization, adsorption, calcium carbonate, microcapsules, polyelectrolytes, epoxy oligomer, curing agents.

Введение

Пористые частицы карбоната кальция являются универсальными носителями для иммобилизации красителей [1], лекарственных веществ [2], биополимеров [3]. Последовательная адсорбция нескольких полимеров различной химической природы и строения (в частности, разноименно заряженных полиэлектролитов) на поверхности частиц может привести к созданию микрокапсул [4-8], что открывает возможности для защиты иммобилизованных веществ от воздействия агрессивной внешней среды, а также их контролируемого, дозированного высвобождения при нагревании, изменении pH, механическом воздействии.

Вместе с тем, проблема повышения прочности оболочек микрокапсул является актуальной; ее решение может заключаться в формировании поперечных связей между макромолекулами оболочки [9] или во введении дополнительных структур, например, нанотрубок [10]. Также представляется целесообразным модифицировать микрокапсулы эпоксидными

олигомерами, поскольку данные олигомеры обладают такими свойствами, как химическая стойкость, высокая адгезия ко многим материалам, возможность проведения процесса отверждения в широком диапазоне температур при невысокой усадке и отсутствии побочных продуктов [11, 12]. При этом могут образовываться густосшитые полимерные структуры с высокой термо-, химстойкостью и устойчивостью к растворителям [13]. Можно предположить, что модификация микрокапсул эпоксидными олигомерами в сочетании с соответствующими отвердителями приведет к образованию трехмерной сетки, проникающей в полиэлектролитные слои, что будет способствовать повышению прочности оболочек микрокапсул.

В настоящей работе представлены предварительные результаты экспериментов по иммобилизации эпоксидного олигомера Epikote-828 (Resolution Performance Products) и аминного отвердителя Этал-45 (АО "ЭНПЦ Эпитал") [14] в пористые частицы

карбоната кальция и полиэлектролитные микрокапсулы на их основе.

Экспериментальная часть

Частицы карбоната кальция синтезировали смешением водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия [15-17]. Микрокапсулы получали путем последовательной адсорбции разноименно заряженных полиэлектролитов на предварительно синтезированные частицы карбоната кальция. При этом использовали такие полиэлектролиты, как полистиролсульфонат натрия (ПСС, полианион) и полиаллиламин гидрохлорид (ПАА, поликатион) (рис. 1).

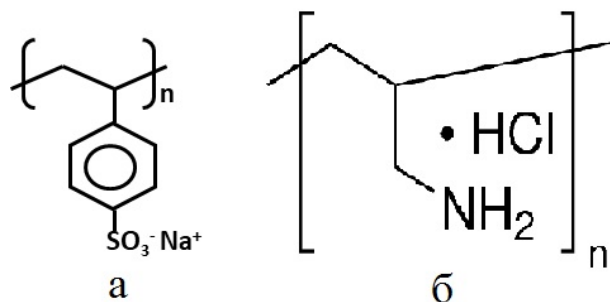


Рис. 1. Химические формулы полиэлектролитов ПСС (а) и ПАА (б)

Адсорбцию полиэлектролитов проводили из 0,5 М растворов хлорида натрия, микрокапсулы содержали по 6 полиэлектролитных слоев. Имобилизацию эпоксидного олигомера и отвердителя осуществляли за счет адсорбции из спиртовых растворов. Этал-45 вводили как до, так и после адсорбции полиэлектролитных слоев, а Epikote-828 – только после. Адсорбцию полиэлектролитов контролировали по изменению знака дзета-потенциала частиц. Содержание эпоксидного олигомера и отвердителя определяли

методом спектрофотометрии. Отверждение эпоксидного олигомера проводили при комнатной температуре в течение 7 суток. Полноту отверждения оценивали методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

Результаты и их обсуждение

На первой стадии синтезированные частицы карбоната кальция (средний диаметр 3-5 мкм) модифицировали отвердителем и эпоксидным олигомером без формирования полиэлектролитной оболочки (для оценки способности Epikote-828 к отверждению в иммобилизованном состоянии). Установлено, что использование концентрированных растворов Этал-45 и Epikote-828 обеспечивает относительно высокое их содержание на частицах. При снижении концентраций отвердителя и эпоксидного олигомера в исходных растворах примерно на порядок, их содержание на носителе уменьшается в несколько раз; при этом масса иммобилизованного эпоксидного олигомера значительно выше аналогичной массы отвердителя (таблица 1). В целом, массы соединений, иммобилизованных на частицах сопоставимы с массами красителей и биополимеров, адсорбированных на аналогичном носителе [1, 3].

ИК-спектры частиц карбоната кальция с различной массой Этал-45 и Epikote-828 не содержат полос поглощения, соответствующих колебаниям эпоксидной группы (912, 970 см^{-1}), а также двойного пика, характерного для первичных аминогрупп отвердителя (3262, 3220 см^{-1}). Кроме того, появляется широкий пик с максимумом около 3350 см^{-1} (ОН-группа), что может говорить о химическом взаимодействии иммобилизованных соединений [18] и образовании полимерных структур, в том числе трехмерных [19].

Таблица 1. Содержание эпоксидного олигомера и отвердителя на частицах карбоната кальция при различных концентрациях исходных растворов

№ п/п	Концентрации в исходных растворах, г/л		Содержание Этал-45, масс. %		Содержание Epikote-828, масс. %	
	Этал-45	Epikote-828	От концентрации в исходном растворе	От массы модифицированных частиц	От концентрации в исходном растворе	От массы модифицированных частиц
1	55	62	17	17	47	58
2	4	6	28	7	29	12

На второй стадии получали полиэлектролитные микрокапсулы. Адсорбция каждого следующего слоя приводила к изменению знака и абсолютной величины дзета-потенциала частиц. Для модификации микрокапсул отвердителем и олигомером также использовали растворы Этал-45 и Epikote-828 различных концентраций. Наличие полиэлектролитных слоев не оказало существенного влияния на адсорбцию отвердителя и олигомера, (таблица 2).

В ИК-спектрах всех модифицированных капсул также отсутствуют пики при 912 и 970 см^{-1} . Широкий пик, соответствующий ОН-группе, перекрывается с

полосой симметричных валентных колебаний протонированных и непротонированных первичных аминогрупп ПАА (максимумы при 2900 и 3400 см^{-1} соответственно). Кроме того, в спектрах микрокапсул имеются полосы колебаний двойной связи S=O (1128, 1188 см^{-1}) сульфогрупп ПСС.

Можно заключить, что взаимодействие эпоксидного олигомера с отвердителем происходит во всех случаях, независимо от очередности адсорбции полиэлектролитных слоев и Этал-45, а также от содержания Этал-45 и Epikote-828 в капсулах.

Таблица 2. Содержание эпоксидного олигомера и отвердителя в полиэлектролитных микрокапсулах (без учета массы полиэлектролитов)

№ п/п	Концентрации в исходных растворах, г/л		Очередность иммобилизации (до или после полиэлектролитов)		Содержание Этал-45, масс. %		Содержание Epikote-828, масс. %	
	Этал-45	Epikote-828	Этал-45	Epikote-828	От концентрации в исходном растворе	От массы капсул	От концентрации в исходном растворе	От массы капсул
1	55	62	До	После	20	33	54	48
2	43	62	После	После	19	16	42	53
3	9	6	После	После	20	5	35	15

В целом, проведенные исследования показывают, что частицы карбоната кальция и микрокапсулы на их основе могут быть оптимальными носителями эпоксидных олигомеров и аминных отвердителей.

Заключение

Таким образом, получены микрочастицы карбоната кальция и полиэлектролитные микрокапсулы на их основе с различным содержанием аминного отвердителя Этал-45 и эпоксидного олигомера Epikote-828. Установлено, что на частицах и в микрокапсулах происходит химическое взаимодействие отвердителя и эпоксидного олигомера, приводящее к образованию полимерных структур (в том числе трехмерных). Вероятно, наличие таких структур в капсулах приведет к повышению прочности полиэлектролитной оболочки и позволит регулировать ее проницаемость. В дальнейшем планируется изучить структуру оболочек модифицированных микрокапсул, их проницаемость и устойчивость к воздействию внешних агрессивных сред.

Работа выполнена с использованием оборудования Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы

1. Ванцян М.А., Кочетков А.А., Марченко И.В., Кирюхин Ю.И., Набатов Б.В., Артемов В.В., Букреева Т.В. // Кристаллография. — 2015. Т. 60. № 6. — С. 968–975.
2. Maleki Dizaj S., Barzegar-Jalali M., Zarrintan M.H., Adibkia K., Lotfipour F. // Exp. Opin. Drug Deliv. — 2015. Vol. 12. — P. 1649–1660.
3. Roth R., Schoelkopf J., Huwyler J., Puchkov M. // Eur. J. Pharm. Biopharm. — 2018. Vol. 122. — P. 96–103.
4. Sukhorukov G.B., Donath E., Lichtenfeld H. Knippel E., Knippel M., Budde A., Mohwald H. // Colloids Surf. A. — 1998. Vol. 137. — P. 253–266.
5. Lourenco J. M. C., Ribeiro P. A., do Rego A.M.B., Braz Fernandes F.M., Moutinho A.M.C., Raposo M. // Langmuir. — 2004. Vol. 20. — P. 8103–8109.
6. Schuler C., Caruso F. Decomposable Hollow Biopolymer-Based Capsules // Biomacromolecules. — 2001. Vol. 2. — P. 921–926.

7. Sukhorukov G. B., Volodkin D.V., Gunther A. M., Petrov A.I., Shenoy D.B., Mohwald H. // J. Mater. Chem. — 2004. Vol. 14. — P. 2073–2081.

8. Volodkin D.V., Larionova N.I., Sukhorukov G.B. Protein Encapsulation via Porous CaCO₃ Microparticles Templating // Biomacromolecules. — 2004. Vol. 5. — P. 1962–1972.

9. Zhang S., Zhou Y., Nie W. Song L., Zhang T. // Ind. Eng. Chem. Res. — 2012. Vol. 51 (43). — P. 14099–14106.

10. Колесникова Т.А., Хлебцов Б.Н., Щукин Д.Г., Горин Д.А. // Российские нанотехнологии. — 2008 Т. 3. № 9-10. — С. 74–83.

11. Петрова А.П. Клеящие материалы. Справочник. М.: ЗАО «Редакция журнала «Каучук и резина», 2002. — 196 с.

12. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. — 822 с.

13. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. — 446 с.

14. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. — 2014. Т. 57 — № 3). — С.19–22.

15. Wang Y., Price A.D., Caruso F. Nanoporous colloids: building blocks for a new generation of structured materials // J. Mater. Chem. 2009, 19, 6451–6464.

14. Volodkin D.V., von Klitzing R., Mohwald H. Pure protein microspheres by calcium carbonate templating // Angew. Chem. — 2010. Vol. 122. — P. 9444–9447.

17. Volodkin D. V., Petrov A.I., Prevot M., Sukhorukov G.B. Matrix polyelectrolyte microcapsules: New system for macromolecule encapsulation // Langmuir. — 2004. Vol. 20, — P. 3398–3406.

18. Dyakonov T., Chen Y., Holland K. Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems-I: Materials synthesis and characterization, cure and post-cure // Polym. Degrad. Stab. — 1996. Vol. 53. — P. 211–242.

19. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия, 2020. — 576 с.

УДК 667.653

Вераксо Д.Э., Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д.

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ГРУНТОВКА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АЛКИДНОГО ОЛИГОМЕРА

Вераксо Дарья Эдуардовна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

Федякова Наталия Владимировна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Зеленская Александра Дмитриевна – аспирант 1-го года обучения 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.

Основной целью работы является разработка алкидной антикоррозионной грунтовки. Данное лакокрасочное покрытие обеспечивает антикоррозионную защиту стальных конструкций. Для создания грунтовки были использованы модифицированная алкидная смола, железоксидный пигмент и различные наполнители, а также биметаллический сиккатив для ускорения процесса высыхания покрытия.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, алкидные лакокрасочные материалы, грунтовка.

ANTICORROSION PRIMER BASED ON MODIFIED ALKID OLIGOMER

Verakso D.E., Pavlov A.V., Fedyakova N.V., Zelenskaya A.D.

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

The main goal of the work is to develop an alkyd anticorrosive primer. This paintwork provides anticorrosion protection for steel structures. To create the primer, a modified alkyd resin, iron oxide pigment and various fillers were used, as well as a bimetallic desiccant to accelerate the drying process of the coating.

Key words: paint coatings, alkyd paints and varnishes, primer.

За время существования СССР учеными, технологами, сотрудниками профильных институтов и кафедр была создана большая номенклатура лакокрасочных материалов (ЛКМ), которые способны формировать покрытия с требуемыми свойствами и могут эксплуатироваться под воздействием агрессивных сред в различных климатических зонах. В рамках экономической политики, проводимой правительством в условиях международных санкций, в том числе связанных с ограничением поставок химической продукции в Российскую Федерацию, назрела необходимость расширения производств специальных лакокрасочных материалов, утраченных в постсоветское время [1].

Коррозия – процесс поверхностного и/или объемного разрушения материала с ухудшением его свойств, вызываемый химическими, электрохимическими или микробиологическими реакциями, протекающими под воздействием окружающей или какой-либо другой среды [2]. По данным специалистов убытки от коррозионных процессов могут составлять от 3 до 5 % внутреннего валового продукта государств с развитой промышленностью [3].

Одним из наиболее простых и эффективных методов борьбы с коррозией является применение лакокрасочных покрытий, как правило, многослойных, основой которых служат различные по своей природе ЛКМ. При этом наиболее ответственная роль отводится грунтовкам, которые

являются связующим звеном между окрашиваемой поверхностью (металлы, полимерные композиционные материалы, бетон и др.) и последующими слоями системы покрытия, обеспечивая стабильность защитных свойств и долговечность комплексного лакокрасочного покрытия в целом. Это свойство такого рода ЛКМ отражено в официальном его определении, согласно нормативному документу [4]: грунтовка – это лакокрасочный материал, образующий при нанесении на окрашиваемую поверхность непрозрачное или прозрачное однородное лакокрасочное покрытие с хорошей адгезией к окрашиваемой поверхности и следующим слоям и предназначенный для улучшения свойств лакокрасочной системы. В свою очередь антикоррозионная грунтовка – это грунтовка, наносимая на металлические поверхности для защиты от возникновения и развития коррозионных процессов и обеспечения повышения адгезии покрывных слоев лакокрасочных материалов к окрашиваемой поверхности [5].

Среди различных видов антикоррозионных грунтовок следует выделить материалы на основе алкидных олигомеров, которые традиционно используются для защиты металлических подложек и древесины в промышленности и для бытовых нужд благодаря доступности, относительно невысокой стоимости и разнообразию свойств пленкообразующих веществ, входящих в их состав.

Алкидными олигомерами называют полиэферы разветвленного строения, представляющие собой

продукты неполной полиэтерификации многоатомных спиртов, многоосновных кислот и некоторого количества одноосновных жирных кислот [6]. Для производства алкидов используются как растительные масла, представляющие собой эфиры жирных кислот и глицерина, так и синтетические жирные кислоты (СЖК). Помимо жирных кислот растительных масел в состав алкидов могут входить канифоль, жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), высшие изомерные карбоновые кислоты, а также бензойная кислота. Для регулирования технологических и эксплуатационных свойств алкидных ЛКМ в качестве модификаторов наиболее часто при синтезе применяют изоцианаты, стиролсодержащие, фенолоформальдегидные и кремнийорганические соединения. Алкидные олигомеры были одними из первых синтетических смол, использованных в технологии получения лакокрасочных покрытий. Системы покрытий на основе алкидных смол являются одними из наиболее широко используемых антикоррозионных систем, поскольку они являются однокомпонентными и относительно недорогими.

Данная работа посвящена разработке антикоррозионной алкидной грунтовки на основе модифицированного алкидного олигомера. Данная грунтовка может быть использована как более дешевый аналог известной «Гостовской» грунтовки ФЛ-03К, так как существуют некоторые сложности в производстве пленкообразователя для такой грунтовки.

Грунтовка ФЛ-03К представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в лаке на основе синтетических фенолформальдегидных смол, модифицированном растительными маслами с добавлением растворителей. Она предназначена для грунтования поверхностей из черных металлов, медных и титановых сплавов, а также деревянных поверхностей [7]. Грунтовка ФЛ-03К относится к универсальным лакокрасочным материалам, она используется в комплексном покрытии со многими шпатлёвками и финишными эмалями, а также может использоваться как самостоятельное покрытие. Согласно [7], необходимо, чтобы разрабатываемое покрытие соответствовало следующим требованиям, представленным в таблице 1.

Таблица 1. Требования и нормы, предъявляемые к грунтовкам ФЛ-03К и ФЛ-03Ж (ГОСТ 9109-81)

Наименование показателя	Норма для грунтовки		Метод испытания
	ФЛ-03К	ФЛ-03Ж	
1. Цвет пленки	Коричневый, оттенок не нормируется	Желто-зеленый, оттенок не нормируется	По п.4.3
2. Внешний вид пленки	После высыхания пленка должна быть ровной, однородной, матовой или полуматовой, или полуглянцевой		По п.4.3
3. Условная вязкость при температуре (20,0±0,5) °С по вискозиметру типа ВЗ-246 (или ВЗ-4), с, не менее	40	40	По ГОСТ 8420 и п.4.3а настоящего стандарта
4. Степень разбавления растворителем, %, не более	25	20	По п.4.4
5. Массовая доля нелетучих веществ, %	(61±3)	(58±3)	По ГОСТ 17537 , разд.1 и п.4.5 настоящего стандарта
6. Степень перетира, мкм, не более	40	30	По ГОСТ 6589
7. Время высыхания при (20±2) °С, ч, не более до степени 3 при (105±5) °С, мин не более до степени 4			По ГОСТ 19007
	8	8	
	35	35	
8. Твердость пленки по маятниковому прибору, условные единицы, не менее: после высыхания при температуре (20±2) °С типа М-3 типа ТМЛ (маятник А) после высыхания при температуре (105±5) °С типа М-3 типа ТМЛ (маятник А)			По ГОСТ 5233 и п.4.6 настоящего стандарта
	0,36	0,36	
	0,20	0,20	
	0,5	0,5	
	0,30	0,30	

9. Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1	По ГОСТ 6806
10. Прочность пленки при ударе на приборе типа У-1, см, не менее	50	50	По ГОСТ 4765
11. Адгезия пленки, баллы, не более	1	1	По ГОСТ 15140 , разд.2
12. Стойкость пленки к статическому воздействию 3%-ного раствора хлористого натрия при (20±2) °С, ч, не менее	24	24	По ГОСТ 9.403 , разд. 2 и п.4.8 настоящего стандарта
13. Стойкость пленки к статическому воздействию индустриального масла при температуре (20±2) °С, ч, не менее	72	72	По ГОСТ 9.403 , разд. 2 и п.4.9 настоящего стандарта
14. Способность покрытия шлифоваться	Покрытие при шлифовании должно образовывать ровную поверхность и не засаливать шкурку		По п.4.10

Для разработки алкидной антикоррозионной грунтовки была использована алкидно-фенольная смола отечественного производства, позволяющая формировать быстросохнущие покрытия с хорошей адгезией к подложке и высокой твердостью. Алкидно-фенольные лаки получают из алкидных смол на основе растительных масел, модифицированных феноло- и крезолоформальдегидными смолами [8]. Алкидно-фенольная смола поставлялась в виде раствора в ксилоле. Количество раствора алкидно-фенольной смолы на 100 м.ч. рецептуры было выбрано исходя из рекомендаций поставщика. Для ускорения процесса окислительной полимеризации применён стандартный биметаллический сиккатив.

Для расчета рецептуры алкидной антикоррозионной грунтовки было выбрано значение константы наполнения ($K_n=65$), соответствующее грунтовочному типу покрытий. Для расчёта масс пигментов и наполнителей в грунтовке через константу наполнения были определены их основные свойства: укрывистость и маслосемкость, причем укрывистость определяли по основному (колористическому) пигменту. В качестве пигментов были выбраны красный железокисный пигмент и фосфат цинка отечественного производства. Железооксидные пигменты отличает высокая укрывистость, свето- и атмосферостойкость, устойчивость к действию многих химических реагентов. Фосфат цинка имеет пластинчатую форму частиц и обладает электрохимическим защитным действием, что позволяет ему одновременно с функцией ингибитора коррозии обеспечивать защиту металла за счет барьерного механизма.

Для железокисного красного пигмента была определена его укрывистость, которая составила 8 г/м².

В качестве наполнителей в алкидных лакокрасочных материалах используют микротальк марки МТ-ГШМ, микробарит, микрокальцит. В работе использовались наполнители отечественного производства. Для них и для указанных пигментов были определены их маслосемкости в соответствии с государственным стандартом [9].

Таблица 2. Средние значения полученных маслосемкостей пигментов и наполнителей

Наименование компонента	Маслосемкость, г/100г
Красный железокисный пигмент	13
Фосфат цинка	32
Микротальк МТ-ГШМ	37
Микрокальцит	16
Микробарит	10

В настоящее время получена базовая рецептура алкидной антикоррозионной грунтовки на основе алкидно-фенольной смолы. Ведутся работы по ее испытаниям и улучшению ее технологичности.

Список литературы

1. Зеленская А.Д., Федякова Н.В.: Эпоксидная антистатическая бензостойкая грунт-эмаль для внутренней окраски нефтетранспорта // материалы Всероссийской научно-технической конференции «Многофункциональные лакокрасочные покрытия» (г. Москва, 6 дек.2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М.: ВИАМ, 2018. – с.122-127.
2. ГОСТ 9.072-2017 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения».
3. Единый стандарт (центр сертификации и лицензирования). URL: <https://1cert.ru/> (дата обращения: 30.04.2021).
4. ГОСТ 28246 -2017 «Материалы лакокрасочные. Термины и определения».
5. ГОСТ Р 51693-2000 «Грунтовки антикоррозионные. Общие технические условия».
6. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: Справочное пособие/Под ред. М. М. Гольдберга. - М.: Химия, 1978. – 512 с.
7. ГОСТ 9109-81 «Грунтовки ФЛ-03К и ФЛ-03Ж. Технические условия».
8. Астахина В.В., Трезвов В.В., Суханова И.В. Электроизоляционные лаки.-М.: Химия, 1981. – 216 с.
9. ГОСТ 21119.8-75 «Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслосемкости».

УДК 667.653

Зеленская А.Д., Малявина Я.М., Федякова Н.В., Павлов А.В.

ЭПОКСИДНАЯ МЕЖОПЕРАЦИОННАЯ ГРУНТОВКА ДЛЯ СУДОСТРОЕНИЯ И СУДОРЕМОНТА

Зеленская Александра Дмитриевна – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; aleksandra_zel@mail.ru.

Малявина Яна Максимовна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Федякова Наталия Владимировна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Павлов Александр Валерьевич – ассистент 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.

Основной целью работы является разработка эпоксидной межоперационной грунтовки, формирующей покрытие с помощью кислотного отвердителя. Данное лакокрасочное покрытие обеспечивает временную антикоррозионную защиту стальных конструкций на период транспортирования, хранения и монтажа. Для создания грунтовки были использованы высокомолекулярная эпоксидная смола, железооксидный пигмент и различные наполнители.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, эпоксидные лакокрасочные материалы, межоперационная грунтовка.

EPOXY SHOPPRIMER FOR SHIPBUILDING AND SHIPREPAIR

Zelenskaya A.D., Malyavina Ya.M., Fedyakova N.V., Pavlov A.V.

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

The main goal of the work is to develop an epoxy shop primer that forms a coating using an acidic hardener. This paint-and-lacquer coating provides temporary anti-corrosion protection of steel structures for the period of transportation, storage and installation. High molecular weight epoxy resin, iron oxide pigment and various fillers were used to create the primer.

Key words: paint coatings, epoxy paints and varnishes, shopprimer.

Функциональные лакокрасочные покрытия обладают специальными свойствами, которые обеспечивают решение узконаправленных задач промышленности [1,2]. К таким покрытиям относятся и межоперационные грунтовки на основе различных связующих.

Межоперационная грунтовка (англ. pre-fabrication primer) - быстросохнущий лакокрасочный материал (ЛКМ), наносимый на металлическую поверхность после абразивной струйной очистки для защиты металлической поверхности в процессе монтажа и допускающий проведение резки и сварки [3]. В лакокрасочной промышленности также можно встретить термин «шоппраймер» (англ. shopprimer), что является отголоском названия, принятого за рубежом [4]. До появления межоперационных грунтовок металлоконструкции поставлялись на объекты без покрытия, перед проведением монтажно-сварочных и сборочных работ необходимо было проводить механическую очистку металла от продуктов коррозии и лишь потом наносить антикоррозионную грунтовку. С тех пор как были разработаны межоперационные грунтовки, затраты значительно сократились. На заводах-изготовителях листового и судового металлопроката сейчас наибольшей популярностью пользуются неудаляемые межоперационные грунтовки, которые позволяют наносить следующие слои системы лакокрасочных покрытий без ухудшения адгезионных и эксплуатационных свойств (рис. 1).



Рис. 1. Межоперационная грунтовка на автоматической поточной линии окраски

Межоперационные грунтовки широко представлены на зарубежном рынке [4]. В Российской Федерации предприятий, осуществляющих производство таких материалов, не так много, поэтому заводы ориентированы на импортные материалы, долю которых, согласно политике импортозамещения, нужно существенно снизить.

Поэтому одной из актуальных задач перед лакокрасочной отраслью является создание специального лакокрасочного материала, позволяющего предотвращать коррозию сталей в процессе транспортировки и межоперационного хранения, не препятствующего сварочным работам, а также не требующего удаления.

Разрабатываемая межоперационная грунтовка предназначена для крайне важной отрасли нашей

страны - судостроения и судоремонта. К межоперационным грунтовкам предъявляются следующие требования [4]:

Толщина покрытия: 15 – 30 мкм

Время высыхания «до твердой пленки»: ≈ 10 мин

Срок службы покрытия: 3-9 месяцев

Способность к сварке ($S \leq 150 \text{ мм}^2$) и газовой резке

Первые межоперационные грунтовки появились в 1950-х годах, особых требований к ним не предъявлялось. Позднее с развитием судостроения наряду с растущими требованиями к производительности труда возникла потребность в разработке межоперационных грунтовок для сварки и резки. Первыми грунтовками были лакокрасочные материалы, содержащие металлический пигмент цинк. Позднее, в 1960-х годах появились грунтовки, не содержащие цинк [5].

Данная работа посвящена разработке межоперационной грунтовки на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы. Эпоксидные грунтовки формируют покрытия с непористой структурой при нанесении традиционными механическими методами, хорошей совместимостью почти со всеми пленкообразующими веществами, более устойчивыми материалами, не сильно подверженными сухому распылению при нанесении, но являются менее экологичными по сравнению, например, с цинксиликатными межоперационными грунтовками [6].

Для разработки межоперационной грунтовки была использована высокомолекулярная эпоксидная смола, позволяющая формировать покрытие в необходимом диапазоне толщины с хорошими физико-механическими свойствами и высокой химстойкостью. Для обеспечения оптимального смачивания пигментов для данной смолы были построены вязкостные кривые (рис. 2) и определено оптимальное значение массовой доли нелетучих веществ раствора смолы.

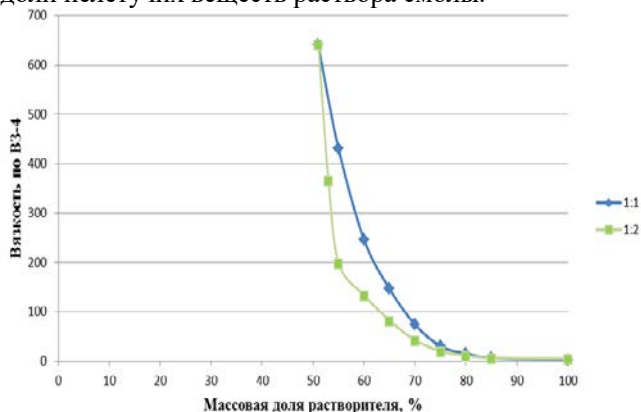


Рис. 2. Вязкостные кривые на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы и растворителей этилцеллозоля и Р-5: синяя кривая – смесь этилцеллозоля и Р-5 в соотношении 1:1; зеленая кривая – смесь этилцеллозоля и Р-5 в соотношении 1:2

Условную вязкость определяли с помощью вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 8420-

74. В качестве растворителей были выбраны стандартные растворители для эпоксидных смол: этилцеллозолъ (технический, ГОСТ 8313-88) и Р-5 (ГОСТ 7827-74) в различном соотношении. Полученное значение концентрации раствора смолы 42 % (смесь растворителей этилцеллозолъ: Р-5 в соотношении 1: 2 соответственно) обеспечивает полное смачивание пигментов и одновременно обладает наименьшей условной вязкостью.

В качестве пигментов были выбраны диоксид титана рутильной формы и красный железоксидный пигмент отечественного производства, в качестве наполнителей – три марки каолина различной дисперсности, два из которых отечественного производства. Выбор пигментов и наполнителей обусловлен необходимостью антикоррозионной защиты и способностью к проведению сварочных работ. Расчет рецептуры проводился по измеренным с помощью низкомолекулярной эпоксидной смолы данным смолоемкостей пигментов и наполнителей 1-го рода, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Измеренные смолоемкости пигментов и наполнителей

Наименование пигмента/наполнителя	Смолоемкость, г смолы/100 г пигмента
Красный железоксидный пигмент	38,00
Диоксид титана	40,70
Импортный каолин	55,47
Отечественный каолин 1	80,76
Отечественный каолин 2	73,80

Полученные данные смолоемкостей и паспортные данные укрывистостей (г/м^2) использовались для расчета соотношений компонентов рецептуры с помощью компьютерной программы, созданной на кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Опытные лабораторные образцы были получены в лабораторном диспергирующем устройстве марки ЛДУ-3, контроль процесса осуществлялся по необходимой степени перетира на гриндометре согласно ГОСТ 31973-2013, которая составила 15-20 мкм.

Перед нанесением грунтовки на малоуглеродистую сталь 08кп была проведена подготовка поверхности. Она заключалась в механической обработке ручным методом с помощью шлифовальной бумаги с шероховатостью Rz40 и дальнейшей обработке растворителем алифатического ряда с целью обезжиривания. Разбавленная до необходимой вязкости межоперационная грунтовка наносилась на стандартные пластины пневматическим распылением. В качестве отвердителя был использован раствор ортофосфорной кислоты в бутаноле определенной концентрации.

Для полученных образцов были определены основные параметры (таблица 2).

Таблица 2. Основные показатели лабораторных образцов межоперационной грунтовки

Показатели \ Опытный образец грунтовки	Образец с импортным каолином	Образец с отечественным каолином 1	Образец с отечественным каолином 2	Образец с диоксидом титана
Внешний вид ГОСТ 29319, визуально	Однородная матовая поверхность красно-коричневого цвета	Однородная матовая поверхность красно-коричневого цвета	Однородная матовая поверхность красно-коричневого цвета	Однородная матовая поверхность розового Цвета
Условная вязкость по ВЗ-246 (4мм), (20+0,5) °С, с	57	25	48	43
Степень перетира, мкм ГОСТ 31973-2013	15	15	15	15
Массовая доля нелетучих веществ, % ГОСТ 31939-2012	35,77	29,24	30,60	43,35
Время высыхания до твердой пленки при (20+2) °С, мин. ISO 9117:90	7	8	8	8
Толщина сухой пленки, мкм ГОСТ 31993-2013	21, 18, 18	17, 18, 19	18, 19, 18	20,17,18

Полученные характеристики лакокрасочных грунтовочных материалов позволяют проводить дальнейшее исследование покрытий на их основе.

Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. – СПб.: Химиздат, 2016. – 272 с.
2. Отгова П.О., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Федякова Н.В. Антистатическое промышленное лакокрасочное покрытие // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. – Т. XXXIII, № 6 (216). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – С. 76-78.
3. ГОСТ 28246. Материалы лакокрасочные. Термины и определения (2017).
4. Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Павлов А.В. Функциональное цинксодержащее лакокрасочное покрытие по металлу // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 7 (230). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2020. – С. 93-95.
5. M.W. Hindmarsh The development of water based shop primers // Shipbuilding Technology ISST 2007, Osaka, 2007. – p.45-50.
6. O. Knudsen, U. Steinsmo, M. Bjordal Inorganic Zinc-Rich Primers vs. Organic Zinc-Rich Primers: What's the Difference? // Progress in Organic Coatings. – 2005. – №54. – p. 224-229.

УДК 541.64:547.241

Кириллов В.Е., Перов С.А., Жуков А.М., Биличенко Ю.В.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНА НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА И ЕГО МЕТАКРИЛОВОГО ПРОИЗВОДНОГО С ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Кириллов Владислав Евгеньевич – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; kirillovladislav@gmail.com

Перов Сергей Алексеевич – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Жуков Александр Михайлович – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

Гидроксиарилоксифосфазены, в частности их метакриловые производные являются хорошими сшивающими агентами для полимерных композиционных материалов. В настоящей работе исследовали сополимеры глицидилметакрилата и гидроксиарилоксифосфазенов на основе резорцина, которые могут быть использованы как модификаторы в составе полимерных композиций за счет улучшенных физико-механических свойств, а также тепло- и огнестойкости.

Ключевые слова: модификаторы, глицидилметакрилат, сшитые полимеры, отвердители, сополимеризация.

COPOLYMERIZATION OF HYDROXYARYLOXYPHOSPHAZENE BASED ON RESORCINE AND ITS METHACRYL DERIVATIVE WITH GLYCIDYL METHACRYLATE

Kirillov V.E., Perov S.A., Zhukov A.M., Bilichenko Yu.V.

D. Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Hydroxyaryloxyphosphazenes, in particular their methacrylic derivatives, are good crosslinking agents for polymer composites. In this work, we studied copolymers of glycidyl methacrylate and hydroxyaryloxyphosphazenes based on resorcinol. These compounds can be used as modifiers in polymer compositions due to improved physical and mechanical properties, as well as heat and fire resistance.

Key words: modifiers, glycidyl methacrylate, cross-linked polymers, hardeners, copolymerization.

Основным направлением развития химической технологии в последние годы стала модификация и совершенствование известных полимеров с целью получения новых ценных свойств или определенных характеристик, расширяющих применение данных материалов.

Одним из перспективных способов усовершенствования свойств метакриловых полимеров является их модификация посредством их сополимеризации с фосфазенами. В результате, соединения начинают обладать улучшенной гидрофильностью поверхности, что повышает адгезионные свойства, а также увеличивается их тепло- и термостойкость [1].

В качестве исходного метакрилата использовали глицидилметакрилат (ГМА) – сложный эфир метакриловой кислоты и глицидола. Выбор ГМА обусловлен его многофункциональностью, т.к. в молекуле имеется двойная связь и реакционноспособная эпоксидная группа. Глицидилметакрилат используется и как мономер, и в качестве модификатора полимерных материалов. Добавление даже небольших количеств ГМА улучшает механические и оптические характеристики, а также улучшает атмосферостойкость исходного материала [2].

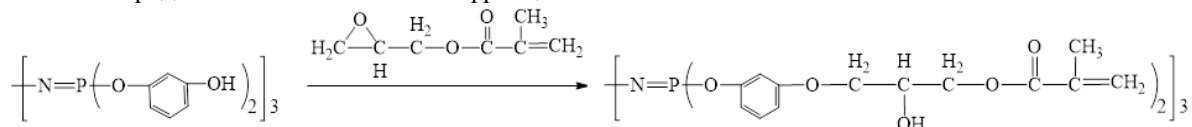
Для сополимеризации с ГМА, как второй сомономер, был использован гексакис(3-гидроксифенокси) циклотрифосфазен на основе резорцина. К достоинствам резорцина можно отнести его малую молекулярную массу и хорошую растворимость в воде, что значительно упрощает замещение атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене и процесс очистки промежуточных ГАрФ [3].

Экспериментальная часть

Синтез метакриловых производных на основе гексакис(3-гидроксифенокси) циклотрифосфазена (МГАрФ). В колбу объемом 100 мл, снабженную магнитным перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали раствор 1 г (0,0012 моль) гексакис(3-гидроксифенокси) циклотрифосфазена, полученного по методике, описанной в работе [3] в 45 мл диоксана, и прикапывали 1,05 мл (0,00725 моль) глицидилметакрилата. В качестве катализатора использовали пиридин в количестве 0,1 мл. В качестве ингибитора полимеризации глицидилметакрилата использовали 0,02 г гидрохинона. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до температуры 55°C и вели синтез в течение 9 часов. По окончании реакции диоксан

отгоняли на вакуум-ротаторном испарителе, продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Сополимеризация арилоксифосфазенов с глицидилметакрилатом. В 7 ампул вносили 1,0811 г (0,0076 моль) глицидилметакрилата и арилоксифосфазен (гексакис(3-гидроксифенокси) циклотрифосфазен или его метакриловое производное в различных соотношениях (0; 1; 5; 10; 15; 20; 30 масс.% от ГМА). Ампулы запаивали и помещали в термостат. Смесь нагревали в течение 12 ч при температуре 85 °С. По окончании реакции, получаемый сополимер извлекали из пробирки, измельчали и определяли количество гель-фракции



По данным ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 1А) на спектре МГАрФ полученного без ингибитора присутствуют все сигналы, относящиеся к протонам бензольного кольца (от 6,5 до 7 м.д.), и сигналы в области от 3,0 до 4,1 м.д., характерные для протонов $-\text{CH}(\text{OH})-$ группы, образующейся при раскрытии оксиранового цикла в ходе реакции. Однако, пики в области от 1,0 до 2,5 м.д., указывают на частичную

при помощи экстрактора Сокслета кипящим ацетоном в течение 12 часов.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ применялся метод ^1H -ЯМР спектроскопии. ^1H -ЯМР спектры снимали на спектрометре «NMReady-60PRO» при частоте 60 МГц.

Обсуждение результатов

На первом этапе проводили синтез метакрилового производного ГАрФ по реакции, представленной ниже с целью дальнейшего изучения сополимеризации МГАрф с глицидилметакрилатом.

полимеризацию ГМА вследствие раскрытия двойной связи.

Для снижения интенсивности протекания побочных процессов полимеризации в реакцию среду добавляли ингибитор (гидрохинон). МГАрФ полученный в присутствии ингибитора также исследовали методом ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 1Б).

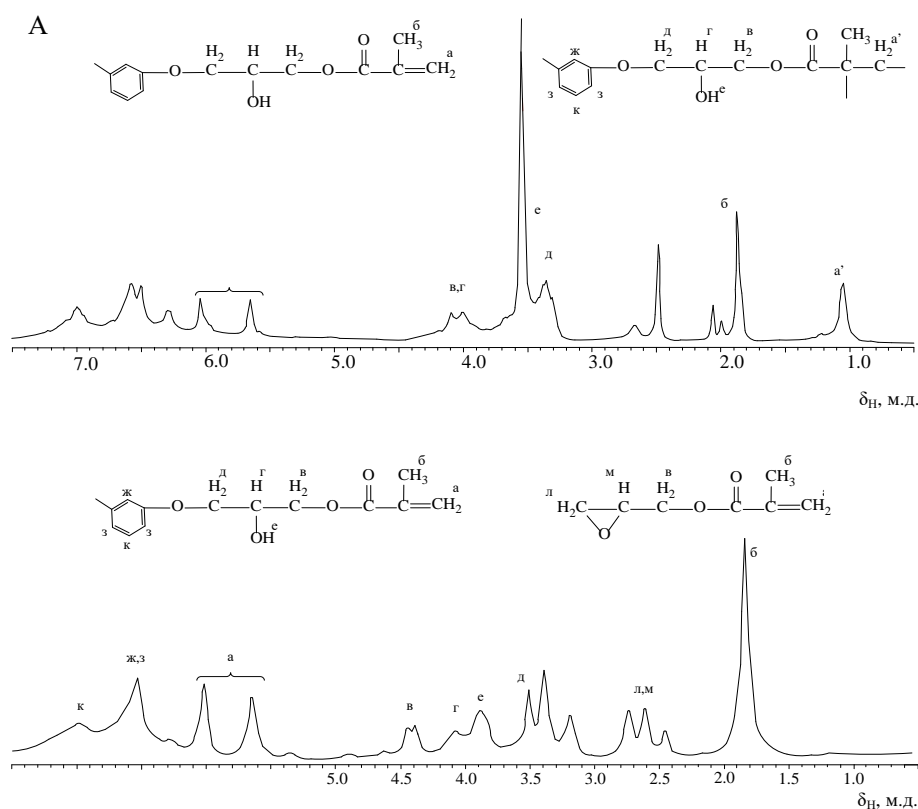


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр МГАрФ, полученного по реакции ГАрФ с ГМА в диоксане ($\tau = 9$ ч, $T = 55$ °С) без (А) и в присутствии (Б) ингибитора

С целью проверки сшивающей способности исследуемого гидроксидарилоксифосфазена и его метакрилового производного проводили реакцию их совместной полимеризации с мономером акрилового

ряда, в качестве которого был выбран глицидилметакрилат. Процесс сополимеризации – гомофазный, поскольку все исходные соединения растворимы в ГМА.

Реакцию проводили в массе при температуре 85 °С в течение 12 часов, изменяя количество ГАрФ и МГАрФ; содержание глицидилметакрилата во всех случаях оставалось постоянным.

Из полученных данных по сополимеризации (рис. 2) следует, что при увеличении количества гидроксиарилорксифосфазена с 1 до 30 масс. % выход нерастворимой гель-фракции увеличивался с 79% до 98%, что свидетельствует о сшивании продукта.

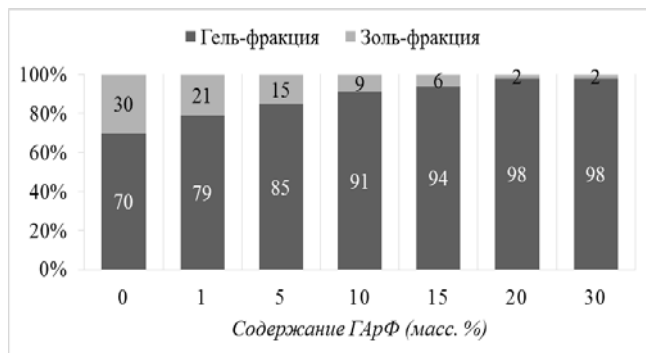


Рис. 2. Зависимость количества гель- и золь-фракции от количества ГАрФ при его сополимеризации с ГМА ($T = 85$ °С, время – 12 часов)

В случае метакрилового производного гексакис(3-гидроксифенокси) циклотрифосфазена прослеживается аналогичная закономерность (рис.3). С ростом содержания МГАрФ (с 1 до 30 масс. %) в смеси с ГМА количество нерастворимого геля увеличивается с 75% до 96% соответственно.

При увеличении содержания компонентов в смеси более 20 массовых % количество гель-фракции в обоих случаях становится постоянным.

Исходя из результатов сополимеризации, можно сделать вывод о том, что сам ГАрФ является хорошим сшивающим агентом и, следовательно, может быть использован для композиций на основе ГМА без предварительной модификации метакриловыми соединениями.

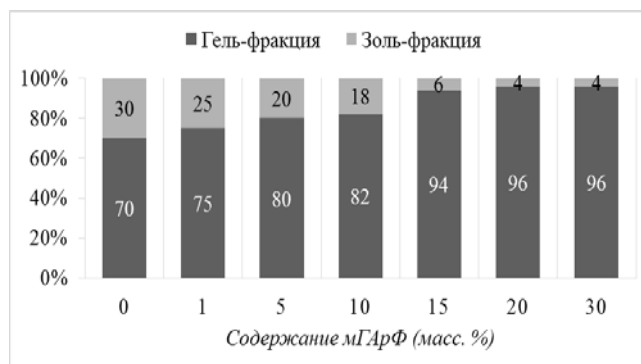


Рис. 3. Зависимость количества гель- и золь-фракции от количества МГАрФ при его сополимеризации с ГМА ($T = 85$ °С, время – 12 часов)

Список литературы

- Gleria M., De Jaeger R. Aspects of Phosphazene Research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers. 2001. Vol. 11. № 1. P. 1–45.
- Чистяков Е.М. et al. Метакриловые производные олигомерных арилорксифосфазенов: 5 (85) // Успехи в химии и химической технологии. Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2008. Vol. 22. № 5 (85) P. 101-103.
- Лобова Ю.В. et al. Метакриловые производные гидроксиарилорксифосфазенов на основе резорцина: 6 // Успехи в химии и химической технологии. Россия, Москва: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 2019. Vol. 33. № 6. P. 56-58.

УДК678.742

Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Ущeko И.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Кладовщикова Ольга Игоревна – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс; olklad94@mail.ru.

Тихонов Николай Николаевич – доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Ущeko Илья Сергеевич – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В статье рассмотрены композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и низкомолекулярного сополимера Vistamaxx 6202 с различным соотношением составляющих. Совмещение СВМПЭ с более низкомолекулярным полимером улучшает текучесть и делает возможной переработку высокопроизводительными методами, используемыми для термопластичных полимеров.

Ключевые слова: СВМПЭ, сополимер, Vistamaxx, композиционные материалы, сверхвысокомолекулярный полиэтилен.

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF COPOLYMER BASED ON ULTRA-HIGHT-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Kladovshchikova O.I., Tihonov N.N., Ushcheko I.S

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

The article discusses composite materials based on ultra-high molecular weight polyethylene and low molecular weight copolymer Vistamaxx 6202 with different ratios of components. Combining UHMWPE with a lower molecular weight polymer improves flowability and allows processing with the high-performance methods used for thermoplastic polymers.

Key words: UHMWPE, copolymer, Vistamaxx, composite materials, ultra-high molecular weight polyethylene.

Введение

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является уникальным и перспективным на сегодняшний день конструкционным материалом. Поскольку СВМПЭ состоит из достаточно длинных макромолекул, то он значительно отличается от полиэтилена высокой плотности очень большим значением молекулярной массы [1]. Как СВМПЭ, так и ПЭНД имеют одинаковую химическую структуру, отличающуюся, прежде всего, молекулярной массой. СВМПЭ имеет молекулярную массу более 1 млн. г/моль, а молекулярная масса ПЭНД составляет от 30000 до 200000 г/моль [2]. Высокая морозостойкость, износостойкость, низкий коэффициент трения, стабильность в агрессивных средах – все эти свойства привлекают особое внимание большого количества исследователей в различных областях промышленности к этому полимеру. СВМПЭ давно известен как перспективный конструкционный полимерный материал [2,3].

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен является универсальным термопластом с необычайно длинными молекулярными цепями, которые служат для более эффективного переноса нагрузки на основную углеродную цепь путем усиления межмолекулярных взаимодействий. В результате чего, СВМПЭ является одним из самых прочных термопластов на рынке, который, к тому же, не имеет запаха и вкуса, нетоксичен и может обеспечить значительную экономию веса и экономических затрат по сравнению с использованием металлов.

Уникальные свойства СВМПЭ позволяют производить изделия на основе этого материала для работы в экстремальных условиях.

Экспериментальная часть

В качестве основных объектов исследований в настоящей работе использованы СВМПЭ с молекулярной массой 4,7 млн г/моль и сополимер пропилена и этилена марки Vistamaxx 6202. Данный сополимер вводили в СВМПЭ в концентрациях от 10 до 30 масс. %. Анализ полученных полимерных смесей проводился на основании сравнения технологических и деформационно-прочностных характеристик получаемых композиционных материалов.

Поскольку СВМПЭ не обладает текучестью при условиях переработки промышленных термопластов, то, в первую очередь, проводилось исследование технологических свойств полимерных композитов СВМПЭ – Vistamaxx на основе оценки величины показателя текучести расплава полимерных смесей. Сравнительный анализ полученных результатов (табл. 1, рис. 1) показывает, что при содержании сополимера Vistamaxx 6202 в композите до 20% значение ПТР не превышает 1 г/10 мин и с увеличением содержания СВМПЭ постепенно снижается. Однако величина ПТР резко повышается и становится больше 4 г/10 мин при содержании Vistamaxx 6202 более 20% в композите СВМПЭ – Vistamaxx. Полученные результаты справедливы во всем исследуемом диапазоне температур (табл. 1).

Таблица 1. Значения показателей текучести расплава композитов

T, °C	Показатель текучести расплава, г/10 мин			
	70% СВМПЭ – 30% Vistamaxx	80% СВМПЭ – 20% Vistamaxx	85% СВМПЭ – 15% Vistamaxx	90% СВМПЭ – 10% Vistamaxx
210	4,1	0,4	0,3	0,1
215	4,2	0,5	0,4	0,1
220	4,7	0,6	0,4	0,2
230	5,2	0,6	0,5	0,4

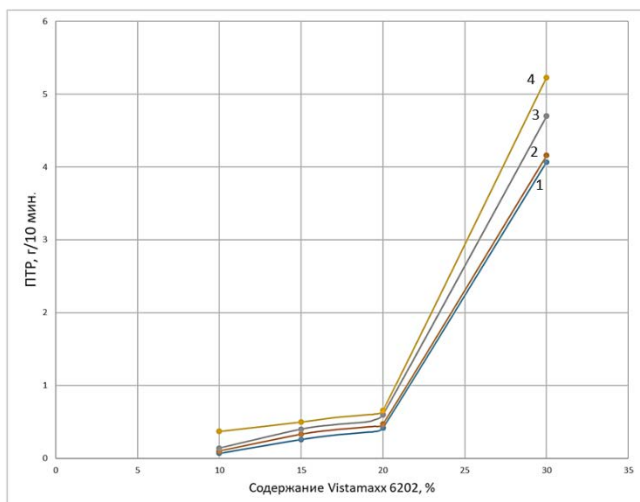


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава композита от содержания Vistamaxx при различных значениях температуры: 1-210°C, 2-215°C, 3-220°C, 4-230°C

Следовательно, модификация СВМПЭ эластомером Vistamaxx при содержании от 20 масс.% позволяет перерабатывать такие полимерные материалы всеми современными методами переработки: экструзией и литьем под давлением.

Влияние СВМПЭ на деформационно-прочностные характеристики полимерных композитов оценивалось по изменению прочности, относительного удлинения при растяжении и микротвердости (рис. 3-5). Результаты измерений показывают, что введение более 15 масс.% Vistamaxx в СВМПЭ приводит к заметному понижению предела текучести при растяжении. Зависимость относительного удлинения от содержания Vistamaxx в СВМПЭ является экспоненциальной. Относительное удлинение увеличивается с 27% до 72%.

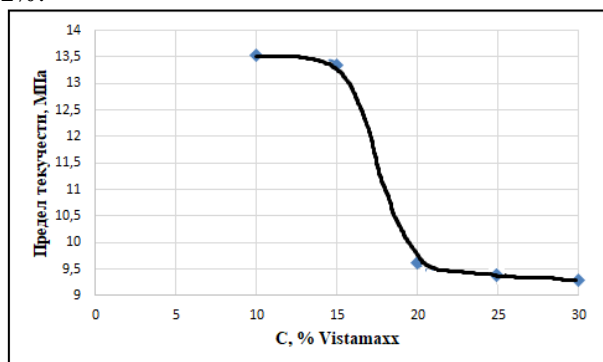


Рис. 3. Зависимость предела текучести композита от содержания Vistamaxx

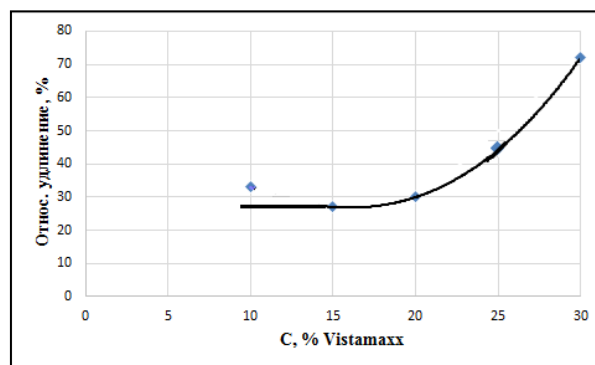


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве композита от содержания Vistamaxx

Микротвердость исследуемых полимерных композитов при увеличении в их составе содержания сополимера Vistamaxx изменяется незначительно (рис. 5).

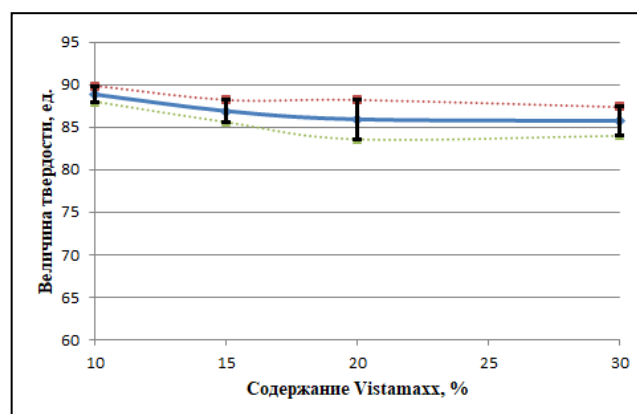


Рис. 5. Зависимость твердости композита СВМПЭ - Vistamaxx от содержания Vistamaxx

Исследования полимерных смесей на основе СВМПЭ и Vistamaxx показывают, что модификация СВМПЭ сополимером пропилена с этиленом наряду с существенным увеличением деформационных характеристик сопровождается некоторым снижением прочности. Однако, благодаря введению высокотекучего эластомера Vistamaxx улучшается текучесть композитов, что позволяет эффективно перерабатывать такие материалы современными методами экструзии и литья под давлением.

Структуру полимерных композитов СВМПЭ – Vistamaxx изучали в работе методом ДСК. Результаты исследований представлены на рисунке 6. Сравнительный анализ диаграмм ДСК композитов показывает, что совмещение СВМПЭ и сополимера пропилена с этиленом приводит к образованию

однофазной системы: образование второй фазы не обнаружено. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что для проведения дальнейших исследований наиболее целесообразно использовать композицию СВМПЭ – Vistamaxx при содержании последнего 20 масс.%.

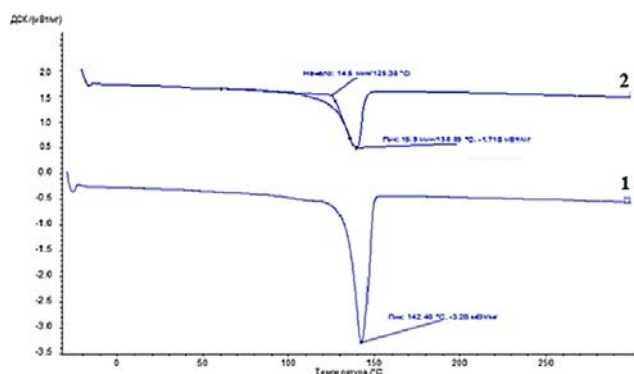


Рис. 6. Показания дифференциально-сканирующей калориметрии СВМПЭ (1) и композита СВМПЭ – Vistamaxx (20% Vistamaxx) (2)

Заключение

По итогам работы показано, что увеличение относительного содержания сополимера Vistamaxx в полимерном композите СВМПЭ – Vistamaxx

приводит к увеличению текучести расплава, относительного удлинения при разрыве и сопровождается некоторым снижением прочности при разрыве и микротвердости композитов. Установлено, что оптимальное содержание сополимера пропилена с этиленом Vistamaxx в композите составляет 20 масс.%. На основании полученных результатов сделан вывод, что на основе смесей СВМПЭ - Vistamaxx можно получить композитные материалы целевого назначения с улучшенными деформационно-прочностными и эксплуатационными характеристиками, способные к переработке современными производственными методами переработки термопластов.

Список литературы

1. Андреева И.Н., Веселовская Е.В., Наливайко Е.И. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности.–Л.: Химия, 1982. 80 с.
2. Kurtz S. M., Muratoglu O. K., Evans M., and Edidin A. A. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty// Biomaterials.1999. 20(18). pp. 1659–1688.
3. Распопов Л. Н., Белов Г. П. // Пластические массы. 2008. № 5. С. 13-19.

УДК 66.091.7

Колесникова И.С., Сатаева А.Р., Серегина Т.С., Филимонова Е.А., Ивановская Е.В., Дятлов В.А.

ДВУХСЛОЙНЫЕ ПОЛИ-2-ЦИАНОАКРИЛАТНЫЕ НАНОКАПСУЛЫ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ ПОЛИНУКЛЕАТИДОВ

Колесникова Ирина Сергеевна – студентка 3-го курса кафедры химической технологии пластических масс; ira.kolesnikova.00@list.ru;

Сатаева Анжелика Ринатовна – студентка 3-го курса кафедры химической технологии пластических масс;

Серегина Татьяна Сергеевна – магистрант 1-го курса кафедры биоматериалов;

Филимонова Екатерина Андреевна – магистрант 1-го курса кафедры химической технологии пластических масс;

Ивановская Екатерина Владиславовна – студентка 3-го курса кафедры химической технологии пластических масс;

Дятлов Валерий Александрович – доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

К синтезу предложены двухслойные поли-2-цианоакрилатные нанокapsулы, имеющие внутреннюю твердую стенку и внешнюю фосфолипидную мембрану, способствующую проникновению носителя внутрь живой клетки по механизму слияния мембран. Методом динамического светорассеяния определены размеры наноносителей. Разработаны условия инкапсулирования генного материала с использованием в качестве модельного вещества-препарата рыбьего ДНК - "Деринат". Используемые подходы позволяют инкапсулировать более 95% полинуклеотида внутри бислойных водонаполненных капсул.

Ключевые слова: поли-2-цианоакрилаты, нанокорпускулярные носители лекарств, внутриклеточный транспорт.

DOUBLE-LAYER POLY (2-CIANOACRYLATES) NANOCAPSULES AS A CARRIER FOR INTRACELLULAR DELIVERY OF POLYNUCLEOTIDES

Kolesnikova I.S., Sataeva A.R., Seregina T. S., Filimonova E.A., Ivanovskaya E.V., Dyatlov V.A.

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

Double-layer poly (2-cyanoacrylate) nanocapsules with an inner tough wall and an outer phospholipid membrane, which facilitates carrier infiltration into the living cell by the mechanism of membrane fusion, were proposed for synthesis. The size of the nanocarriers were determined by dynamic light scattering. The conditions for encapsulation of gene materials were developed using "Derinat", a preparation containing fish DNA, as a model substance. The approaches used in our research allow encapsulation of more than 95% of the polynucleotide inside bi-layer water-filled capsules.

Key words: poly-2-cianoacrylate, nanocorpuscular carriers, intracellular transport.

Отсутствие удобных носителей, способных доставлять ДНК внутрь клетки, существенно ограничивает возможности генной терапии важнейших заболеваний, включающих геннообусловленные болезни, а также злокачественные опухоли, образованные клетками с поврежденным механизмом апоптоза. Существующие в настоящее время носители способны проникать в живую клетку по трем механизмам (рис.1). Мицеллы диаметром 20-50 нм, построенные из амфифильных полимеров способны проникать напрямую, однако, механизм их проникновения недостаточно изучен. Только они способны выступать в качестве внутриклеточных носителей лабильных биологически активных соединений, включая внутриядерную доставку ДНК. Но из-за низкой стабильности мицелл при их разбавлении, а также их способности обмениваться содержимым друг с другом и окружающей средой, их использование в качестве внутриклеточного транспорта в живых организмах затруднено. Их

используют только в экспериментах на культурах клеток. При увеличении размера частиц меняется механизм проникновения водорастворимых полимеров. Самые разнообразные частицы, размером от 200 нм и до нескольких микрон, способны проникать внутрь живой клетки по механизмам пино- и фагоцитоза, который предусматривает образование фагосом с последующей ферментативной атакой носителя высоко агрессивными лизосомальными ферментами. Такой способ проникновения в клетку не позволяет использовать их для транспорта лабильных физиологически активных соединений, включая подавляющее большинство полинуклеотидов. Третьим механизмом проникновения в клетку является слияние мембраны носителя и плазмолеммы, с последующей инъекцией содержимого носителя внутрь клетки, минуя механизм фагоцитоза. Для реализации этого подхода требуется создание носителей, имеющих жидкую поверхностную мембрану, близкую по составу к мембране живой клетки [1].

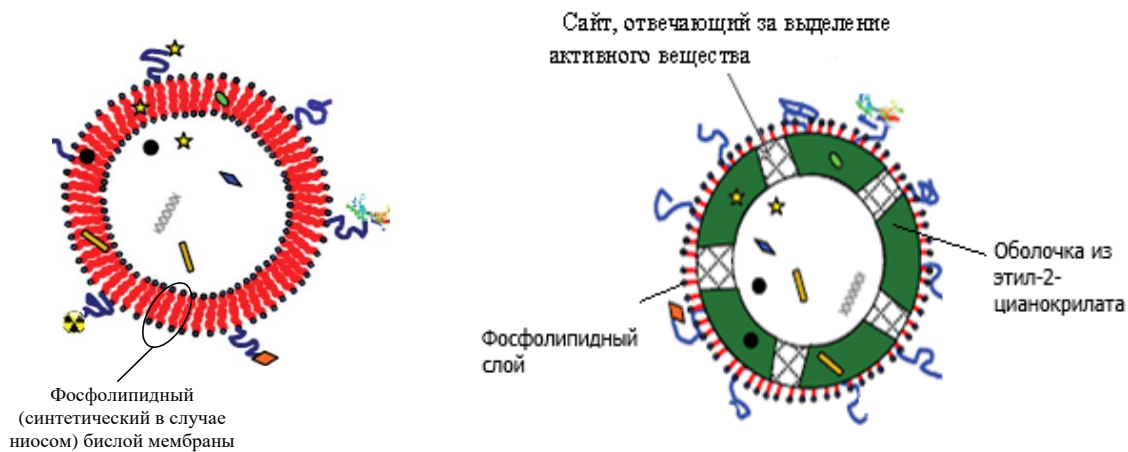


Рис. 1. Типы внутриклеточных носителей: липосома/ниосома (слева), нанокapsула (справа)

Настоящая работа посвящена изучению подходов и способов синтеза полых, водонаполненных капсул, имеющих твердую цианоакрилатную стенку, покрытую снаружи слоем жидкого фосфолипида. Кроме этого, на примере модельного полинуклеотида, выделенного из осетровых рыб (Деринат), изучена возможность инкапсулирования ДНК внутри синтезированных капсул.

На первом этапе создавали полимеризационную среду, свободную от поверхностно-активных веществ. В качестве полимера-стабилизатора использовали клинический кровезаменитель “Полиглюкин” - раствор биоразлагаемого полисахарида декстрана с молекулярной массой $60 \pm 5 \text{ кДа}$. Затем на его основе готовили двухфазную водную систему из

несмешивающихся друг с другом водорастворимых полимеров. В качестве дискретной фазы использовали три типа высокомолекулярных соединений: поликатион хитозан, полианион карбоксиметилцеллюлозу, а также нейтральные полимеры: полиэтиленгликоль (ПЭГ), гидроксиэтилкрахмал, оксиэтилцеллюлозу (рис.2). Известно, что полинуклеотиды образуют устойчивые интерполимерные комплексы с нуклеофилами, однако, это не совсем подходит для целей внутриклеточного транспорта ДНК, который предусматривает отщепление плазмиды из интерполимерного комплекса перед синтезом белка в рибосоме.

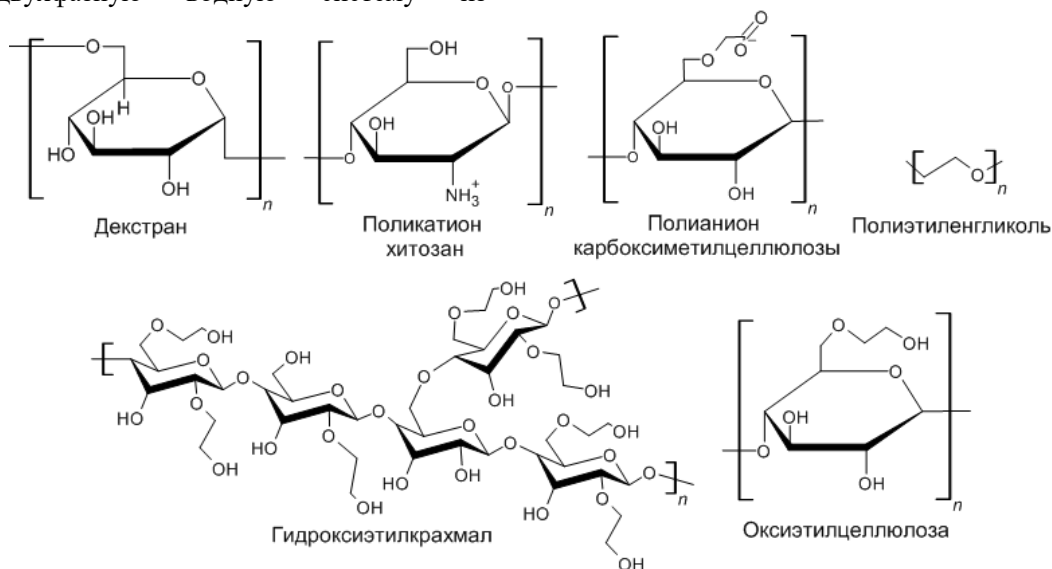


Рис. 2. Полимеры дискретной фазы

Хитозан образует с полинуклеотидами наиболее устойчивый трудноразрушаемый комплекс с увеличением аминогруппы глюкозаминового цикла. Более слабые комплексы образуются при взаимодействии нуклеотидов с нейтральными полисахаридами за счет водородными связями между карбоксильными и фосфатными группами и самое слабое конкурентное связывание возможно с органическими поликислотами, которыми является карбоксиметилцеллюлозная и гиалуроновая кислота. В работе исследована полнота инкапсулирования

модельного полинуклеотида дерината в зависимости от природы водорастворимого полимера дискретной фазы. Все использованные полимеры являются биоразлагаемыми, что снижает потенциальный риск их накопления в почках и связанных с этих осложнений при клиническом использовании. Как известно, все что введено в организм извне должно быть выведено в разумные сроки. В качестве материалов стенки использовался полиэтил-2-цианоакрилат, выбор объясняется уникальной способностью исходного мономера этил-2-

цианокрилата образовывать полимер по механизму анионной полимеризации, инициируемой следами слабых нуклеофилов. [2,3] В водной среде скорость его полимеризации легко контролируется при изменении pH. Кроме этого, образующийся полимер является биodeградирующим, причем его разложение в организме возможно, как ферментативным, так и неферментативным путем. Это единственный биodeградируемый из известных акриловых полимеров. В качестве материала жидкой стенки использовали два фосфолипида близких по строению к плазмолемме (рис.3). Стенку дополнительно структурировали холестерином.

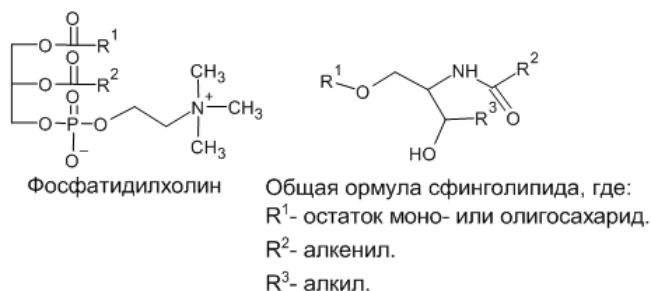


Рис. 3. Фосфолипиды близкие по строению к плазмолемме

Нанокорпускулярные носители получают в три стадии: на первой стадии готовят полимеризационную среду, стабилизированную цитратным буфером и раствором декстрана, на второй стадии прибавляют полимер, формирующий дискретную фазу и раствор полинуклеотида. Для получения нужного размера капель систему озвучивают ультразвуковым дезинтегратором с формированием двухфазной полимеризационной среды. На последней стадии в полученной среде проводят полимеризацию этил-2-цианокрилата. При обработке ультразвуковым генератором образуются водонаполненные капсулы, на которых в дальнейшем формируется фосфолипидная оболочка.

Размер образовавшихся нанокapsул определяли методом динамического светорассеяния "Фотокор-комплекс". Показано, что наибольшее влияние на размер капсул показывает режим озвучивания и температура реакции. С понижением температуры и увеличением интенсивности теплоотвода возрастает время, необходимое для полной полимеризации этилцианокрилата, и уменьшается размер синтезированных частиц. Тем не менее, снизить размер капсул ниже 100 нм не удастся. Вторым важным параметром является природа полимера, использованного для образования дискретной фазы. Наилучшие результаты получены для нейтральных (незаряженных) полимеров полиэтиленгликоля и оксиэтилкрахмала. Третьим важным параметром является кислотность полимеризационной среды. Скорость полимеризации снижается с увеличением кислотности. Однако, лабильность используемых соединений не позволяет вводить в раствор сильные

кислоты, являющиеся регуляторами скорости полимеризации. В дальнейшем использовались биосовместимые цитратные буферные растворы со слабокислым значением pH.

Степень инкапсулирования полинуклеотида определяли методом электронной спектроскопии. Деринат и препараты на его основе имеют высокую инстинкцию в области, в которой слабо поглощают другие компоненты полимеризационной среды. В работе показано, что использование хитозана позволяет практически полностью инкапсулировать ДНК, также близкие показатели получены для систем на основе неионных полимеров: гидроксипропилкрахмала и полиэтиленгликоля. Определение степени инкапсулирования в кислотных средах, на основе гиалуроновой кислоты и карбоксиметилцеллюлозы несколько осложнены остаточным поглощением этих веществ в аналитической области, что снижает точность проводимых измерений, однако, не менее 90% полинуклеотидов удалось инкапсулировать и в этих средах. Введение второй оболочки фосфолипидного характера потребовало дополнительных исследований присутствия в среде мицелл, не связанных с полицианокрилатными капсулами. Исследование проводили с использованием "Фотокор-комплекс", который позволяет анализировать полимодальные дисперсные системы. Сфинголипидные мицеллы имеют значительно меньший размер по сравнению с полицианокрилатными капсулами, их диаметр находится в интервале от 2 до 10 нм. Частиц такого размера в системе не обнаружено. Для предотвращения их образования, при разбавлении суспензии дополнительно добавляли холестерол, который является агентом, упрочняющим липидный слой, а также образующим обратимые физические сшивки. Этот процесс хорошо известен и описан для билипидных плазмолемм. Таким образом, изучена эффективность возможных подходов при синтезе многослойных полицианокрилатных капсул среднего диаметра.

Список литературы

1. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994.
2. Dyatlov V.A., Maleev V.I. Intermediates for the preparation of poly (2-cyanoacrylates) and application of the poly (2-cyanoacrylates) so prepared. Int. Application No PCT/IE 94/000018, 1994, Int. Publication No WO95/026371, 1995.
3. Rustamov I.R., Dyatlov V.A., Grebeneva T.A., Dyatlov A.V., Zaitsev V.V., Maleev V.I. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Material Chemistry B. 2014. – I.2. – P. 4310-4317.

УДК 623.444:[677.4+678.7]

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Осипчик В.С., Шишкинская В.А., Жиронкина Н.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НА АДГЕЗИЮ ТЕРМОРЕОЛОГИЧЕСКИХ И ГИДРОСТАТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИПОЛИУРЕТАНОВОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Куприянова Елена Владимировна – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; elena.kupriyanova@yandex.ru.

Морозова Татьяна Владимировна – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; Осипчик Владимир Семенович – доктор технических наук, профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Шишкинская Вероника Александровна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Жиронкина Наталия Викторовна – аспирант 2-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.

АО «ЦНИИСМ»,

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г. Хотьково, ул. Заводская.

Качественная пропитка арамидных волокон эпоксидным связующим является важным фактором, влияющим на адгезию и, следовательно, на ударостойкость органопластика. С целью оценки влияния терморологических и гидростатических свойств эпоксиполиуретанового связующего на пропитку арамидных нитей исследовалась величина капиллярного поднятия связующего по арамидной нити. При этом одновременно был проведен замер температуры образца связующего. Исследования показали зависимость прочности при расслоении органопластика от скорости отверждения и химической структуры как активного разбавителя, так и отвердителя. Введение в качестве активного разбавителя диглицидилового эфира 1,4-бутандиола способствует увеличению времени отверждения и переориентации молекул в течение периода отверждения. Ключевые слова: ударостойкость; арамидное волокно; эпоксидное связующее; адгезия; капиллярное поднятие.

STUDY OF THE INFLUENCE ON THE ADHESION OF THERMORHEOLOGICAL AND HYDROSTATIC PROPERTIES OF EPOXYPOLYURETHANE BINDER

Kupriyanova E.V.^{1,2}, Morozova T.V.^{1,2}, Osipchik V.S.¹, Shishkinskaya V.A.¹, Zhironkina N.V.¹

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

² Joint-stock company «Central Scientific Research Institute of Special Machine Building», Russian Federation, Hotkovo.

High-quality impregnation of aramid fibers with an epoxy binder is an important factor affecting the adhesion and, therefore, the impact resistance of organoplastic. In order to assess the influence of the thermorheological and hydrostatic properties of the epoxy-polyurethane binder on the impregnation of aramid filaments, the value of the capillary rise of the binder along the aramid filament was investigated. At the same time, the temperature of the binder sample was measured. Studies have shown the dependence of the strength during delamination of organoplastic on the speed of curing and the chemical structure of both the active diluent and the hardener. The introduction of 1,4-butanediol diglycidyl ether as an active diluent increases the curing time and reorientation of molecules during the curing period.

Key words: shock resistance; aramid fiber; epoxy binder; adhesion; capillary uplift.

Введение

Известно, что на снижение прогиба композитных оболочек на основе арамидных тканей и эпоксидного связующего при ударном воздействии оказывает влияние адгезионная прочность.

В настоящее время не существует единой теории адгезии, объясняющей возникновение межслоевых взаимодействий. Это свидетельствует о сложности процессов, лежащих в основе склеивания, многообразии адгезивов и субстратов, а также о невозможности «разглядеть» пространственно-временную картину образования молекулярной сетки и само адгезионное соединение без разрушения [1]. Согласно микрореологической теории, соединение осуществляется за счет затекания адгезива (связующего) в поры или трещины на поверхности

субстрата (волокна) с последующим затвердеванием [1,2]. В случае склеивания слоев ткани затекание связующего в поры происходит в трех направлениях: трансверсально плоскости слоя между нитями утка и основы ткани; между филаментами арамидного волокна в плоскости слоя и путем заполнения межслоевой поверхности.

Пропитка является важным фактором, влияющим на адгезию, а, следовательно, и на ударостойкость органопластика. С целью оценки влияния вязкости и скорости сшивки эпоксидного связующего на пропитываемость арамидных нитей были проведены терморологические и гидростатические исследования. Сравнение полученных данных с результатами испытаний на адгезионную прочность позволит не только установить основные параметры

технологического процесса создания качественного композитного материала, но и изучить механизм взаимодействия на границе волокно-связующее в процессе отверждения.

Методы испытания

Определение гидростатических свойств было проведено по схеме, приведенной на рисунке 1. Масса образца связующего составила 20 г. Контролируемый интервал времени – 240 минут. Для визуального определения высоты капиллярного поднятия в связующее был добавлен красный пигментный порошок в количестве 0,5%.

Реологические свойства были изучены с помощью ротационного вискозиметра Брукфильда DV2T.

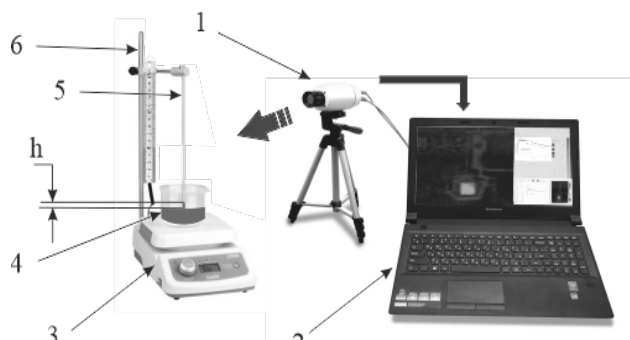


Рис. 1. Схема измерения высоты капиллярного поднятия связующего по нити с замером температуры: 1 - тепловизор; 2 - система компьютерной обработки данных; 3 - лабораторная магнитная мешалка с подогревом; 4 - пластмассовый стакан со связующим; 5 - арамидная нить; 6 - штатив

Проверка адгезионных свойств модифицированного связующего была проведена с помощью испытаний на расслоение двухслойных композитных образцов в условиях растяжения по ГОСТ Р 57751-2017 на разрывной универсальной испытательной машине УТС-110МК-2-0У.

Материалы

Для оценки влияния химической структуры и реологических свойств активного разбавителя и отвердителя на адгезионные свойства эпоксиполиуретановых связующих использовали составы, содержащие эпоксидную смолу ЭД-20 - 70 м.ч., модификатор Лапролат 803 (трициклокарбонатполиэпоксипропилен триол) - 20 м.ч., а также:

- разбавитель Лапроксид 702- 5 м.ч., отвердитель ПЭПА - 15 м.ч. (связующее ЭПЛАТ/ПЭПА);
- разбавитель Лапроксид 702- 5 м.ч., отвердитель ТЭТА - 15 м.ч. (связующее ЭПЛАТ/ТЭТА);
- разбавитель Лапроксид БД- 10 м.ч., отвердитель ПЭПА - 15 м.ч. (связующее ЭПЛАТ-Р/ПЭПА);
- разбавитель Лапроксид БД- 10 м.ч., отвердитель ТЭТА - 15 м.ч. (связующее ЭПЛАТ-Р/ТЭТА).

Модификатор Лапролат 803 представляет собой простой полиэфир на основе окиси пропилена и

содержит до 35,0% м.ч. циклокарбонатных групп и 2,5% м.ч. эпоксидных групп. Лапролат 803 был введен для повышения эластичности за счет образования уретановых связей в процессе отверждения связующего.

Активный разбавитель Лапроксид 702 представляет собой диглицидиловый эфир полиоксипропилендиола и содержит до 7,5-10,5 эпоксидных групп. Разбавитель Лапроксид БД - диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола, содержит 28,0-33,0 эпоксидных групп.

Образцы для испытаний на расслоение были изготовлены на основе арамидной ткани и исследуемых эпоксиполиуретановых связующих.

Результаты испытаний и их обсуждение

Установлено, что капиллярное поднятие эпоксиполиуретанового связующего по арамидной нити прекращается задолго до существенного повышения вязкости в процессе отверждения. Время капиллярного поднятия ($t_{кп}$) для всех композиций независимо от количества и вида активного разбавителя составило семь минут от начала пропитки. Максимальная высота поднятия связующего по арамидной нити наблюдалась у связующего ЭПЛАТ-Р/ТЭТА (рис.2). Таким образом, вязкость исследуемых связующих (табл.1) не влияет на время пропитки, но оказывает существенное влияние на капиллярное поднятие.

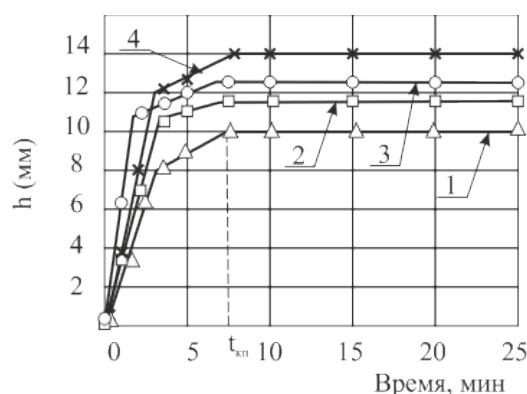


Рис. 2. Графики зависимости капиллярного поднятия для связующих (1 – ЭПЛАТ/ПЭПА; 2 – ЭПЛАТ/ТЭТА; 3 – ЭПЛАТ-Р/ПЭПА; 4 – ЭПЛАТ-Р/ТЭТА) при температуре 24°C

Таблица 1. Результаты термореологических испытаний

Связующее/отвердитель	Вязкость η , Па*с	Время стеклования $t_{ст}$, мин
ЭПЛАТ/ПЭПА	20,0	15,0
ЭПЛАТ/ТЭТА	19,0	12,5
ЭПЛАТ-Р/ПЭПА	18,2	20,0
ЭПЛАТ-Р/ТЭТА	17,5	16,5

Завершение пропитки арамидной ткани каплями связующего также происходит в течение времени $t_{\text{кп}}$. Именно в этот период происходит начальный резкий подъем температуры при отверждении. В дальнейшем рост температуры несколько замедляется и далее наблюдается вторичный резкий подъем температуры, причем при использовании отвердителя ТЭТА отмечено максимальное повышение температуры (рис.3, кривые 3,4). Время стеклования связующего ($t_{\text{ст}}$) совпадает началом спада после пика на температурной кривой. Очевидно, что для всех исследуемых связующих время активного роста химических связей ($t_{\text{акт}}$) - время максимума на температурной кривой находится в интервале ($t_{\text{кп}}$, $t_{\text{жиз}}$), где за время жизнеспособности связующего ($t_{\text{жиз}}$) принято время, соответствующее $0,8 t_{\text{ст}}$.

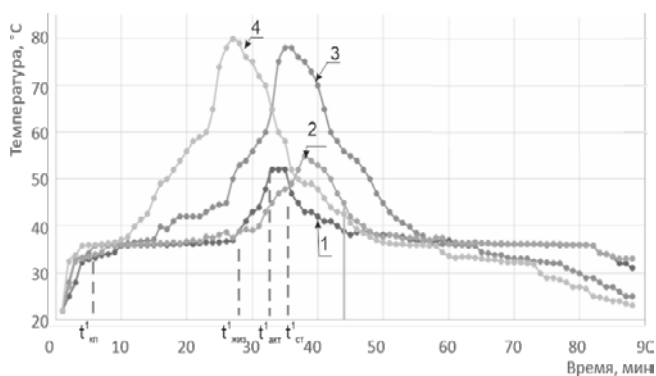


Рис. 3. Температура образцов при отверждении: 1 – ЭПЛАТ/ПЭПА; 2 – ЭПЛАТ/ТЭТА; 3 – ЭПЛАТ-Р/ПЭПА; 4 – ЭПЛАТ-Р/ТЭТА; $t_{\text{кп}}$ - время капиллярного поднятия; $t_{\text{жиз}}$ - время жизнеспособности; $t_{\text{акт}}$ - время активного роста химических связей

Замена Лапроксида 702 на Лапроксид БД позволила не только снизить вязкость, но и увеличить $t_{\text{жиз}}$. С другой стороны, использование отвердителя ТЭТА привело к одновременному снижению вязкости и к уменьшению времени отверждения на 20%. Применение одновременно Лапроксида БД и ТЭТА показало снижение вязкости и более активный рост химических связей на первом этапе (рис.4).

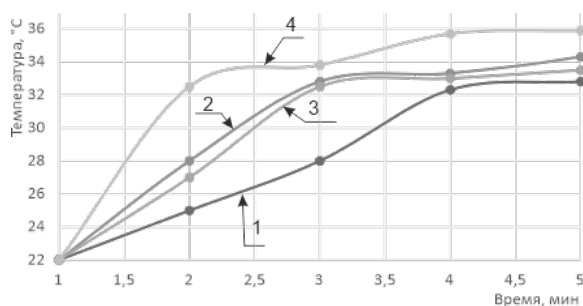


Рис. 4. Температура образцов эпоксиолуретанового связующего при отверждении в зоне активного роста химических связей (1 – ЭПЛАТ/ПЭПА; 2 – ЭПЛАТ/ТЭТА; 3 – ЭПЛАТ-Р/ПЭПА; 4 – ЭПЛАТ-Р/ТЭТА)

Анализ расслоенных образцов показал, что реализовать полную пропитку нити в тканевом

наполнителе не получается. Связующее проникает только в наружные слои нитей, причем, чем меньше крутка нитей, тем более глубокая пропитка ткани наблюдается.

Исследования показали еще один способ повысить уровень пропитки арамидной ткани – проведение цикла формования во временном интервале первой зоны активного роста химических связей до $t_{\text{кп}}$. Испытания образцов на расслоение в условиях растяжения (табл.2) показали заметный прирост прочности (на 10-15%) в случае проведения пропитки во временном интервале (0; $t_{\text{кп}}$). Таким образом, данный временной интервал может быть рекомендован при проектировании технологического процесса формования.

Таблица 2. Усилия при расслоении двухслойных композитных образцов

Связующее/ отвердитель	Усилие при расслоении, Н		
	Время формования, мин		
	1	7	14
ЭПЛАТ/ПЭПА	5,2	5,2	3,7
ЭПЛАТ/ТЭТА	5,8	5,8	5,6
ЭПЛАТ-Р/ПЭПА	7,0	7,0	6,4
ЭПЛАТ-Р/ТЭТА	7,0	7,0	5,8

Известно, что свойства полимеров зависят не только от химического строения (состава, размеров, гибкости макромолекул), но и от надмолекулярной структуры [1-3]. В исследуемых композициях процесс сшивки может идти по нескольким сценариям, определяющим частоту сетки. Например, может происходить образование смешанной цепи, состоящей из молекул смолы, модификатора и разбавителя с последующим спутыванием сети в глобулы с образованием надмолекулярных химических связей. При этом энергия межмолекулярных связей значительно меньше: энергия ковалентной связи составляет около 400 кДж/моль, энергия межмолекулярных связей 2-40 кДж/моль [4-6]. Также может проходить сшивка отдельных цепей с последующим образованием глобул.

Проведенные исследования подтвердили, что на свойства органопластика на основе эпоксидных олигомеров оказывают влияние как природа и длина фрагмента отвердителя, так и время отверждения. Зависимость адгезионной прочности от времени отверждения связана с тем, что изменяется характер протекания ориентационных процессов. В соответствии с теорией активных соударений [1] существует три условия, необходимых для прохождения реакции: молекулы должны столкнуться, должны обладать необходимой энергией (энергией активации) и должны быть правильно ориентированы относительно друг друга.

Очевидно, что применение отвердителя ТЭТА с большим количеством аминогрупп способствует возникновению первых двух условий, однако для

выполнения третьего условия скорее всего необходимо определенное время, в то время как ТЭТА ускоряет процесс отверждения. Использование разбавителя Лапроксид БД способствует увеличению времени для переориентации до отверждения благодаря меньшей длине молекулярной цепи: молекулярный вес Лапроксид БД составляет 202 г/моль по сравнению с Лапроксидом 702 – 380 г/моль. Введение низкомолекулярного разбавителя способствует запутыванию цепей и торможению процесса сшивки. В процессе нагружения при деформации происходит распрямление молекулярных цепей, что и приводит к увеличению адгезионной прочности.

Выводы

1. Повысить адгезионную прочность возможно, обеспечивая одновременно качественную пропитку и более эффективную сшивку эпоксидного полимера.
2. Применение отвердителя ТЭТА и активного разбавителя Лапроксид БД способствует увеличению числа сшивок, а также запутыванию молекулярных цепей, что приводит к увеличению адгезионной прочности органопластика.
3. Испытания образцов на расслоение в условиях растяжения показали заметный прирост прочности (на 10-15%) в случае проведения пропитки во

временном интервале капиллярного поднятия по арамидному волокну.

Список литературы

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А.А. СПб: Профессия, 2009.556с.
2. Богданова Ю.Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов. Учебное пособие для студентов по специальности «Композиционные наноматериалы». Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2010. - 68 с.
3. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. М.: Торус Пресс, 2018. - 216 с.
4. Низина Т.А., Артамонов Д.А., Низин Д.Р. Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе/ Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. - 2017. - № 9. - С. 19-24.
5. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977. 352с.
6. Сопотов Р.И. Связующие для композиционных материалов на основе эпоксидного олигомера, модифицированного смесями термопластов. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 190с.

УДК 54.062

Малахов А.А., Рускол И.Ю., Шестакова А.К., Чистяков Е.М.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ОЛИГОМЕРАХ

Малахов Антон Алексеевич – студент магистратуры 1-го года факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; tony.malaxow1@yandex.ru.

Чистяков Евгений Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс;

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

Рускол Ирина Юрьевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Шестакова Алла Константиновна – кандидат химических наук., старший научный сотрудник; ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС»;

Россия, Москва, 105118, ш. Энтузиастов, 38.

Содержание двуокиси кремния – важная техническая характеристика многих кремнийорганических олигомеров, позволяющая оценить содержание неорганической части в олигосилоксанах. В настоящее время содержание двуокиси кремния определяют весовым методом, который является трудо- и времязатратным. Предложен более быстрый и простой, а также достаточно точный метод определения двуокиси кремния по спектрам ЯМР ¹H.

Ключевые слова: доля двуокиси кремния, кремнийорганические олигомеры, спектроскопия ЯМР.

THE USE OF NMR SPECTROSCOPY FOR DETERMINING THE CONTENT OF SILICON DIOXIDE IN ORGANOSILICON OLIGOMERS

Malakhov A.A.¹, Ruskol I.Yu.², Shestakova A.K.², Chistyakov E.M.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²The Stare Scientific Center of the Russian Federation «State Research Institute for Chemistry and Technology of Organoelement Compounds», Moscow, Russian Federation

The content of silicon dioxide is an important technical characteristic of many organosilicon oligomers, which makes it possible to estimate the content of the inorganic moiety in oligosiloxanes. Currently, the content of silicon dioxide is determined by the gravimetric method, which is labor-intensive and time-consuming. A faster and simpler, as well as rather accurate, method for the determination of silicon dioxide from ¹H NMR spectra has been proposed.

Key words: proportion of silicon dioxide, organosilicon oligomers, NMR spectroscopy.

Кремнийорганические олигомеры, полученные из полифункциональных мономеров, используют при создании негорючих и теплостойких композиционных материалов. Такие соединения сочетают в себе свойства как неорганических веществ, так и органических, так как состоят из неорганического силоксанового скелета и органических заместителей. Алкилсилесквioxановые звенья (Т) и фрагменты кремнезема (Q-звенья) характеризуются высоким содержанием неорганической части, и увеличение содержания этих звеньев в молекуле олигомера позволяет получать композиции с повышенной теплостойкостью [1]. Для количественной оценки соотношения неорганической и органической части в кремнийорганических соединениях определяют содержание двуокиси кремния. Содержание двуокиси кремния представляет собой отношение молярной массы неорганической части к общей молярной массе олигомера, выраженное в процентах. Теоретически его можно рассчитать по формуле (1):

$$\omega_{SiO_2} = \frac{60 \cdot \sum \chi_{n-го зв.}}{\sum \chi_{n-го зв.} \cdot M_{n-го зв.}} \cdot 100\%, (1)$$

где: $\chi_{n-го зв.}$ – количество n-го звена в молекуле олигомера $M\chi_1D\chi_2T\chi_3Q\chi_4$ (где М - звенья,

образованные монофункциональными мономерами, D - дифункциональными);

$M_{n-го зв.}$ – молярная масса n-го звена.

Например, для олигомера состава $TQ_{0,1}$ $[CH_3SiO_{1,5}][SiO_2]_{0,1}$ содержание двуокиси кремния равно 90,4%.

$$\omega_{SiO_2} = \frac{60 \cdot (1 + 0,1)}{67 + 60 \cdot 0,1} \cdot 100\% = 90,4\%$$

Использование формулы (1) предполагает, что все функциональные группы мономеров в процессе синтеза полностью конденсируются. В действительности, из-за высокой вероятности гелеобразования при получении разветвленных олигомеров синтез проводят в растворителе, и конверсия функциональных групп никогда не достигает 100%. Поэтому при гидrolитической поликонденсации полифункциональных мономеров всегда остаются остаточные функциональные группы, а также остатки растворителя и другие примеси, и реальное содержание двуокиси кремния всегда ниже теоретического. Для многих кремнийорганических продуктов эта величина регламентирована и прописана в технических условиях на конкретный продукт.

Содержание двуокиси кремния определяют весовым методом по стандартной методике [2]. По

методике навеску продукта помещают в фарфоровую колбу или кварцевый тигль и разлагают ее дымящейся азотной кислотой с 20%-ным содержанием оксидов азота или 25%-ным олеумом, а затем полученный SiO₂ прокаливают при 800°C. Данный метод является трудоемким, времязатратным и требует мер предосторожности, так как посуду для проведения опыта требуется заранее прокалить в муфельной печи при 800°C, олеум или азотную кислоту прикапывать по 2-3 капли до обесцвечивания бурых паров, осторожно выпаривать избыток кислоты во избежание вспенивания, в течение 2 часов прокалывать полученную навеску.

Альтернативой химическим методам анализа представляются физико-химические методы, одним из которых является спектроскопия ЯМР. Причём

возможности метода не ограничиваются только качественным анализом химического строения высокомолекулярных соединений, спектроскопию ЯМР ¹H используют для количественного анализа как органических, так и кремнийорганических полимеров [3, 4]. Предложенная нами методика определения двуокиси кремния в кремнийорганических олигомерах по спектрам ЯМР ¹H гораздо менее трудо- и времязатратна - она требует лишь получения протонных спектров, которые не требуют длительного накопления, и простых математических расчетов.

Методика

Содержание двуокиси кремния определяют по формуле (2):

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{60 \cdot \sum \chi_{n-\text{го зв.}}}{\sum (M_{n-\text{го зв.}} \cdot \chi_{n-\text{го зв.}}) + \sum (M_{m-\text{ой ф.гр.}} \cdot \chi_{m-\text{ой ф.гр.}}) + \sum (M_{r-\text{ой пр.}} \cdot \chi_{r-\text{ной пр.}})} \cdot 100\% \quad (2)$$

где: $\chi_{n-\text{го зв.}}$ и $M_{n-\text{го зв.}}$ обозначают то же, что и в формуле (1),

$M_{m-\text{ой ф.гр.}}$ - молярная масса функциональной группы, непосредственно входящей в состав олигомера, за вычетом половины молярной массы атома кислорода, связанного с кремнием;

$\chi_{m-\text{ой ф.гр.}}$ - количество m -ой функциональной группы в молекуле олигомера;

$M_{r-\text{ной пр.}}$ - молярная масса примеси в олигомере;

$\chi_{r-\text{ной пр.}}$ - количество молекул примеси, приходящееся на одну молекулу олигомера.

Для расчета $\chi_{m-\text{ой ф.гр.}}$ и $\chi_{r-\text{ной пр.}}$ необходимо знать $N_{\text{олиг}}$ - количество протонов (обычно в метильных группах), приходящееся на одну молекулу олигомера. Тогда для расчета количества функциональных групп и примесей можно воспользоваться формулами (3) и (4):

$$\chi_{m-\text{ой ф.гр.}} = I_{m-\text{ой ф.гр.}} \cdot N_{\text{олиг}} / (I_{\text{олиг.}} \cdot N_{m-\text{ой ф.гр.}}), \quad (3)$$

$$\chi_{r-\text{ной пр.}} = I_{r-\text{ной пр.}} \cdot N_{\text{олиг}} / (I_{\text{олиг.}} \cdot N_{m-\text{ой пр.}}) \quad (4)$$

где: $I_{\text{олиг.}}$, $I_{m-\text{ой ф.гр.}}$, $I_{r-\text{ной пр.}}$ - интегральная интенсивность соответствующего сигнала в спектре;

$N_{m-\text{ой ф.гр.}}$, $N_{m-\text{ой пр.}}$ - количество атомов водорода в функциональной группе и примеси соответственно.

Для расчетов MQ-, DQ- и TQ-олигомеров могут быть взяты количества звеньев χ из брутто-формулы олигомера. Однако, если олигомер состоит из звеньев, у которых на спектре ЯМР ¹H сигналы атомов водорода в радикалах, связанных с атомом кремния в различных звеньях (например, в звеньях D и T или M и T), накладываются, то необходимо рассчитывать реальное соотношение звеньев по спектрам ЯМР ²⁹Si.

Для олигомера TQ_{0,1}, полученного метанолизом смеси метилтриацетоксисилана (MTAC) и тетраацетоксисилана (TAC), рассчитаем содержание двуокиси кремния при теоретическом соотношении звеньев. На полученном для соединения спектре ЯМР ¹H (рисунок 1) сигналы со сдвигом $\delta = 0,10 \dots 0,25$ м.д. соответствуют атомам водорода в метильных группах олигомера, $\delta = 2,35$; $\delta = 7,1 \dots 7,3$ соответствуют толуолу, со сдвигом $\delta = 1,7$ - воде, со сдвигом $\delta = 3,5 \dots 3,6$ - атомам водорода в метоксигруппах. $N_{\text{олиг}} = 3$. $\chi_{\text{OMe}} = 11,81 \cdot 3 / (300 \cdot 3) = 0,0394$. Количество толуола рассчитаем по метильной группе ($\delta = 2,35$): $\chi_{\text{тол.}} = 5,00 \cdot 3 / (300 \cdot 3) = 0,0166$. $\chi_{\text{воды}} = 1,86 \cdot 3 / (300 \cdot 2) = 0,0093$.

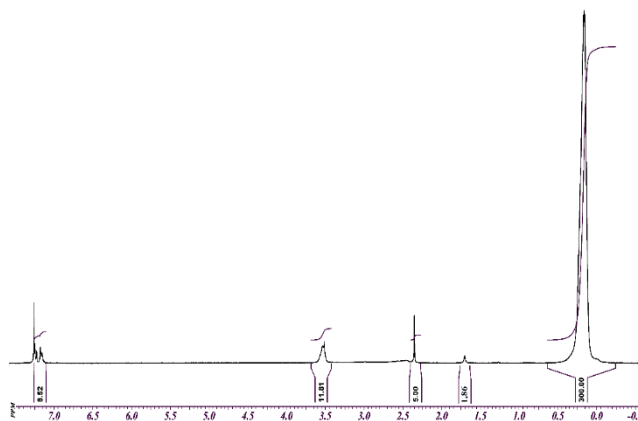


Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H олигомера TQ_{0,1}

Найдем содержание двуокиси кремния:

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{60 \cdot (1 + 0,1)}{67 \cdot 1 + 60 \cdot 0,1 + 23 \cdot 0,0394 + 92 \cdot 0,0166 + 18 \cdot 0,0093} \cdot 100\% = 87,3\%$$

Можно для расчета соотношения звеньев Т:Q использовать спектр ЯМР ^{29}Si (рис.2). Сигналы с $\delta = 98 \dots 111$ соответствуют Q-звеньям, с $\delta = 52 \dots 69$ – Т-звеньям. Соотношение звеньев определяем как

$$\omega_{\text{SiO}_2} = \frac{60 \cdot (1 + 0,04)}{67 \cdot 1 + 60 \cdot 0,04 + 23 \cdot 0,0394 + 92 \cdot 0,0166 + 18 \cdot 0,0093} \cdot 100\% = 86,7\%$$

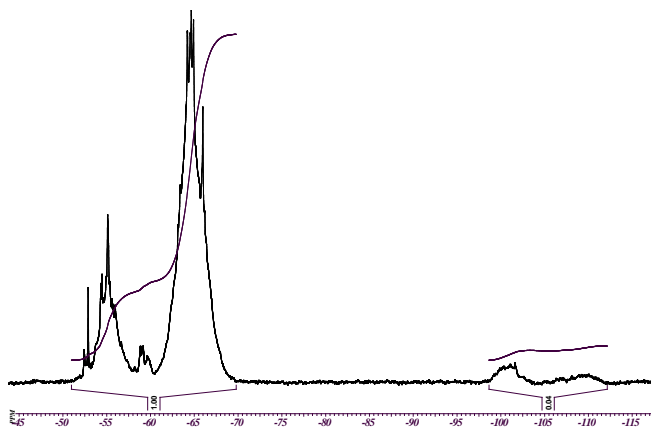


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{29}Si олигомера $\text{TQ}_{0,1}$

соотношение интегральных интенсивностей их сигналов ($\text{T:Q} = 1 : 0,04$). Найдем содержание двуокиси кремния:

Как видно, результаты, полученные с использованием спектра ЯМР ^{29}Si и рассчитанные по теоретической брутто-формуле, различаются незначительно.

По формуле (2) было рассчитано содержание двуокиси кремния для трех других образцов того же олигомера, полученных ацидогидролитической конденсацией метилтриэтоксисилана (МТЭОС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) при различных условиях проведения процесса. При расчетах приняли, что соотношение звеньев равно теоретическому ($\text{T:Q} = 1:0,1$). Результаты расчетов и химического анализа приведены в таблице 1.

Таблица 1. Определение долей двуокиси кремния по спектрам ЯМР ^1H и весовым методом

№ образца	Исходные сырье для синтеза олигомера	Доля двуокиси кремния, %		Абсолютная погрешность расчета по спектрам ЯМР ^1H , %
		по спектрам ЯМР ^1H	весовой метод	
1	МТАС + ТАС	87,3	87,0	0,3
2	МТЭОС + ТЭОС	85,4	85,5	0,1
3		82,4	82,2	0,2
4		87,0	85,5	1,5

Как видно, использование спектров ЯМР ^1H позволяет получить достаточно точные результаты. Кроме того, этот метод не требует много времени, особых мер предосторожности и не является трудозатратным, что делает его перспективным для определения долей двуокиси кремния в кремнийорганических олигомерах.

Методы анализа

Спектры ЯМР ^1H олигомеров регистрировали на приборе АМ-360 фирмы “Bruker” при рабочей частоте 360 МГц, а спектр ЯМР ^{29}Si – 71,5 МГц, растворителем служил CDCl_3 . Химические сдвиги определены относительно внешнего стандарта – тетраметилсилана. Для уменьшения времени спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{29}Si использовали стандартную методику добавления $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$.

Список литературы

1. Чернышев Е.А., Таланов Е.Н. Химия элементоорганических мономеров и полимеров. М.: КолосС, 2011. 439 с.
2. Продукты кремнийорганические. Методы определения массовой доли кремния. ГОСТ 20841.2-75*. Дата введения 01.01.1976.
3. Махиянов Н., Сафин Д.Х., Хачатуров А.С., Определение молекулярной массы полиоксипропиленполиолов с помощью спектроскопии ЯМР ^1H // ЖПХ. 2010. Т.83, № 8. С. 983-989.
4. Спектроскопия ЯМР ^1H высокого разрешения в анализе линейных винилсодержащих полисилоксанов / И.Ю. Рускол [и др.]. XIII Адриановская конференция «Кремнийорганические соединения. Синтез, свойства, применение». 28 июня – 1 июля 2015. Москва, Россия.

УДК 677.46

Малаховский С.С., Костромина Н.В.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

Малаховский Семён Сергеевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; v.vinchiguerra@mail.ru.

Костромина Наталья Васильевна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Среди полимеров, нашедших широкое применение в различных областях, важное место занимает целлюлоза, как постоянно возобновляемый в природе полимер, обладающий комплексом ценных свойств, и ее производные. Целлюлоза имеет также и сравнительно низкую себестоимость. Вискозное волокно, являющееся одним из регенерированных целлюлозных волокон, имеет наибольшее распространение. Однако отходы, образующиеся в производственном процессе, трудно исключить, что ограничивает развитие производства вискозного волокна. Волокно лиоцелл – это «зеленое» и экологически чистое волокно с перспективами применения в качестве прекурсора для производства высокомодульных волокон. Подготовка волокна лиоцелл основана на использовании N-метилморфолин-N-оксида – он нетоксичен и пригоден для вторичной переработки. В статье рассмотрены особенности процесса производства волокна лиоцелл.

Ключевые слова: технологический процесс, целлюлозное волокно, волокно лиоцелл, формование, NMMO-процесс.

A NEW GENERATION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY POLYMER FIBERS

Malakhovsky S.S, Kostromina N.V.

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

Among the polymers that have found wide application in various fields, cellulose occupies an important place as a constantly renewable polymer in nature, which contains a complex of valuable and its derivatives. Cellulose, possessing a complex of valuable properties, also has a relatively low cost. Viscose fiber, which is one of the regenerated cellulose fibers, is the most widespread. However, the waste generated in the production process is difficult to eliminate, which limits the development of viscose fiber production. Lyocell fiber is a "green" and environmentally friendly fiber with the potential to be used as a precursor for the production of high modulus fibers. Lyocell fiber preparation is based on the use of N-methylmorpholine-N-oxide - it is non-toxic and recyclable. The article discusses the features of the production process of lyocell fiber.

Key words: technological process, cellulose fiber, lyocell fiber, forming, NMMO-process.

Регенерированное целлюлозное волокно производится из растворенной натуральной целлюлозы (хлопкового линта, дерева, бамбука, жмыха и др.) после обработки прядением. Целлюлоза обычно растворяется путем прививки новых групп к макромолекулам с образованием нового промежуточного продукта. Типичная система растворения – NaOH / CS₂ для изготовления вискозных волокон. Натуральная целлюлоза подвергается мерсеризации, обработке CS₂, в результате чего ксантогенат целлюлозы делается растворимым в разбавленном водном растворе каустической соды. Однако большой объем промышленных отходов, образующихся в этом процессе, ограничивают развитие промышленности вискозного волокна. Около 25 - 30 % CS₂ не подлежат восстановлению. Приблизительно 20 кг газообразных отходов, 300-600 т сточных вод и токсичные остатки отходов выбрасываются в окружающую среду с образованием одной тонны вискозного волокна. При производстве волокна из ацетата целлюлозы очищенное целлюлозное волокно обрабатывают смесью уксусной кислоты, уксусного ангидрида и концентрированной серной кислоты для ацелирования. После созревания хлопья ацетата целлюлозы осаждаются, а затем растворяются в ацетоне. Из-за использования ацетона производственный процесс экологически вреден.

Волокна целлюлозы производятся методом прядения из раствора. Два разных метода (дериватирующий и недериватирующий) подходят для прядения целлюлозы. В процессе дериватизации целлюлоза модифицируется подходящими химическими веществами, образующими ковалентные связи с гидроксильными группами, поэтому ее можно растворять. После прядения необходимы процессы регенерации. В недериватирующих процессах целлюлоза непосредственно растворяется и поэтому не требует процесса регенерации. Поскольку при растворении производных целлюлозы образуются опасные побочные продукты весьма актуальными является экологически безопасные процессы производства целлюлозного волокна. Без образования производных целлюлоза может растворяться непосредственно в растворителе только при разрушении ее кристаллической структуры. Эти системы растворения включают NaOH и H₂O, а также промотор растворения (например, мочевины, ZnO, нитрат цинка, LiCl / N, N-диметилацетамид, неорганическую соль с высокой концентрацией – хлорид цинка). Достоинства и ограничения процессов производства вискозных и ацетатцеллюлозных волокон показаны в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение нескольких типичных процессов производства регенерированного целлюлозного волокна

Тип волокна	Отличительные особенности	Ограничение
Вискозное волокно	низкая прочность на разрыв, высокое удлинение; дешево	сильное загрязнение окружающей среды
Волокно ацетата целлюлозы	отличная драпируемость, удобство и комфортность; хорошая проницаемость и адсорбционная способность	недостаточная механическая прочность; загрязнение ацетоном
Медноаммиачное волокно	механическая прочность, сопротивление истиранию и мягкость лучше вискозы	высокое потребление меди; недостаточная кислотостойкость; дорого

Ужесточившиеся с начала 1970-х годов санитарно-гигиенические требования к целлюлозным производствам инициировали исследования по поиску экологически чистого растворителя целлюлозы. В результате было найдено новое решение проблемы растворения и переработки целлюлозы. В качестве вполне реальной альтернативы вискозному производству был признан технологический процесс с растворением древесной целлюлозы в сильно полярном органическом растворителе донорного типа *n*-метилморфолин-*n*-оксиде (NMMO). Экологическая чистота процесса обусловлена тем, что этот растворитель практически полностью регенерируется и не образует никаких продуктов распада. Новый процесс получил несколько наименований: NMMO- процесс, альтернативный процесс, процесс растворного формования, лиоцелльный процесс. Наиболее часто в литературе используется название «NMMO технология».

Таким образом, переход на NMMO-процесс позволяет решить экологический аспект проблемы переработки целлюлозы в волокна. Помимо того, по MMO-процессу образуются отличающиеся от традиционных вискозных волокон новые целлюлозные волокна с хлопкоподобными свойствами. Процесс их производства экономичен, так как включает гораздо меньше стадий, чем вискозный процесс. Общими для выработки волокон лиоцелла и вискозы остались только исходное сырье и химический состав получаемых волокон. В настоящее время известно два способа реализации NMMO технологии формования вискозного волокна лиоцелл.

Растворный метод предусматривает формование из растворов целлюлозы в полярном органическом растворителе донорного типа *N*-метилморфолин-*N*-оксиде, содержащем около 10 % воды. Раствор содержит около 13 % целлюлозы и образуется путем прямого растворения целлюлозы в водном *N*-метилморфолин-*N*-оксиде в шнековом смесителе.

Твердофазный основан на образовании высококонцентрированных растворов целлюлозы в безводном *N*-метилморфолин-*N*-оксиде путем смешения компонентов в экструдере при высоких сдвиговых напряжениях.

Растворение целлюлозы протекает в результате сольватационных процессов. Могут быть получены формовочные растворы с содержанием целлюлозы до 40 %.

N-метилморфолин-*N*-оксид при комнатной температуре представляет собой твердое кристаллическое вещество. Он существует в нескольких гидратных формах, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к целлюлозе: бигидрат (содержание воды 28 %, температура плавления 36 °С), он не является растворителем, и моногидрат (содержание воды 13,3 %, температура плавления 76 - 78 °С) – это хороший с точки зрения термодинамики растворитель. Наибольшей растворяющей способностью обладает безводный растворитель. Однако высокая температура плавления (182 °С), близкая к температуре активной термической деструкции целлюлозы, исключает возможность его использования. Высококонцентрированные формовочные растворы целлюлозы получают с использованием гидратов растворителя с пониженным содержанием воды – около 6-10 % (температура плавления 110 - 150 °С).

Формование волокон из растворов целлюлозы в *n*-метилморфолин-*n*-оксиде возможен как по мокрому, так и по сухо-мокрому способу. В качестве осадительной ванны используется раствор *N*-метилморфолин-*N*-оксида в воде. Формование проводится со скоростью от 100 до 200 м/мин. Затем нить отмывают и подвергают ориентационной вытяжке, отделке и сушке. На рисунке 1 показан процесс промышленного производства лиоцеллового волокна, состоящий из пяти этапов предварительной обработки, растворения, фильтрации, центрифугирования и последующей обработки [1].



Рис. 1. Промышленный процесс производства лиоцеллового волокна в компании Swen Chemical Fiber Co. Ltd

Исследования волокна лиоцелл насчитывают 50 лет, но его производства в России практически нет. Ограничения для производства волокна лиоцелл:

1. Высокая стоимость является решающим фактором, препятствующим крупномасштабному производству.

2. По сравнению с другими процессами, волокна лиоцелл предъявляют более высокие требования к растворимости исходного сырья.

3. Между предприятиями России и других стран по-прежнему существует большой разрыв в ключевом оборудовании для растворения целлюлозы, прядения и восстановления растворителя.

Тем не менее, NMMO-процесс представляет собой совершенно новый тип технологии производства целлюлозных волокон, в том числе – в качестве прекурсора [2, 3]. Использование N-метилморфолин-N-оксида в качестве прямого растворителя целлюлозы позволяет отказаться от экологически неприемлемого в настоящее время вискозного процесса, основанного на предварительной этерификации целлюлозы сероуглеродом, и получать волокна класса лиоцелл. Процесс производства волокна лиоцелл позволяет в несколько раз сократить потребление химикатов по

сравнению с вискозным волокном. Расширение применения и разработки продуктов из лиоцеллового волокна, предоставление технической поддержки для перерабатывающих отраслей и создание полной производственной цепочки будет, несомненно, способствовать развитию производственных мощностей лиоцелла.

Список литературы

1. Xiaoya Jiang, Yuanyuan Bai, Xuefeng Chen, Wen Liu. A Review on Raw Materials, Commercial Production and Properties of Lyocell Fiber // Journal of Bioresources and Bioproducts. – 2020. – № 5. – P. 17-27.

2. Макаров И.С., Голова Л.К., Виноградов М.И., Куличихин В.Г., Черненко Н.М., Черненко Д.Н. Графитизированные углеродные волокна на основе прекурсоров лиоцелл / В книге: Леса России: политика, промышленность, наука, образование. Материалы IV научно-технической конференции. – 2019. – С. 307-308.

3. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – № 6 (216). – С. 62-64.

УДК 547.16:541.49

Масленникова В.В., Тупиков А.С., Чистяков Е.М.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ЕВРОПИЯ И β -ДИКЕТОФОСФАЗЕНА

Масленникова Виолетта Валерьевна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии пластически масс; violetta.1998@mail.ru;

Тупиков Антон Сергеевич – кандидат химических наук, ассистент кафедры химической технологии пластически масс;

Чистяков Евгений Михайлович – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластически масс;

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

В статье рассмотрен способ получения люминесцентных пленок на основе европиевого комплекса β -дикетофосфагена, структурированного 3-аминопропилтриэтиксиланом. Европиевый комплекс был исследован методом ИК-спектроскопии, отмечено усиление сигнала валентных колебаний карбонильной группы, что свидетельствует об образовании енольной формы дикето-группы. В спектре люминесценции полученного комплекса отмечена одна полоса излучения с длиной волны 615 нм, соответствующая красному свету. Полимер на основе европиевого комплекса β -дикетофосфагена также обладает фотолюминесцентными свойствами, при облучении его ультрафиолетовым светом с длинами волн 254 и 365 нм наблюдалось свечение красного цвета.

Ключевые слова: люминесценция, β -дикетоны, фосфагены, координационные полимеры.

PREPARATION OF LUMINESCENT FILMS BASED ON EUROPIUM AND β -DIKETOPHOSPHAZENE

Maslennikova V.V., Tupikov A.S., Chistyakov E.M.

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

The article discusses a method for producing luminescent films based on the europium complex of β -diketophosphazene, structured with 3-aminopropyltriethoxysilane. The europium complex was investigated by IR spectroscopy, an increase in the signal of stretching vibrations of the carbonyl group was noted, which indicates the formation of the enol form of the diketo-group. In the luminescence spectrum of the resulting complex, one radiation band with a wavelength of 615 nm, corresponding to red light, is noted. A polymer based on the europium complex of β -diketophosphazene also has photoluminescent properties when irradiated with ultraviolet light with wavelengths of 254 and 365 nm and a red glow was observed.

Key words: luminescence, β -diketones, phosphazenes, coordination polymers.

Введение

За последние десятилетия всё больше внимание учёных, инженеров и технологов привлекают β -дикетоны из-за их способности к хелатирующему комплексообразованию металлов, благодаря чему они могут применяться для экстракции и селективного разделения металлов, химического осаждения комплексов из паровой фазы, выступать в качестве компонента катализаторов, для изготовления фотолюминесцентных и электролюминесцентных материалов [1], и т.д.

В свою очередь, координационные полимеры содержащие β -дикетогруппы являются достаточно перспективным объектом для получения плёнок, покрытий и элементов датчиков и конструкций, используемых в электронике и автоматике. Данные полимеры можно отнести к классу элементарноорганических соединений, поскольку их основная цепь состоит из ди- или полифункциональных лигандов, связанных между собой координированным ионом металла. Варьируя состав лиганда, металла или используя определенного рода сомомеры, можно придать полимеру необходимые свойства [2].

Использование фосфагенов для синтеза таких полимеров позволит придать последним улучшенные эксплуатационные качества [3]. Поэтому целью настоящего исследования был синтез полимеров, способных сочетать в себе комплекс свойств, обеспечиваемый наличием полимере β -дикетогрупп, фосфагеновых фрагментов и ионов металлов, склонных к интенсивной люминесценции.

Экспериментальная часть

Методы исследования:

Спектры поглощения европиевого комплекса регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV 2501 PC. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре АЛС-1М (разработка ИСПМ РАН) в режиме счета фотонов на последовательных интервалах времени.

Для идентификации полученных соединений использовали ИК-спектроскопию. Спектры снимали на спектрометре NICOLET 380 FT-IR.

Методики синтезов:

Синтез β -дикетофосфагена проводился по методике, представленной в работе [3].

Синтез европиевого комплекса β -дикетофосфагена:

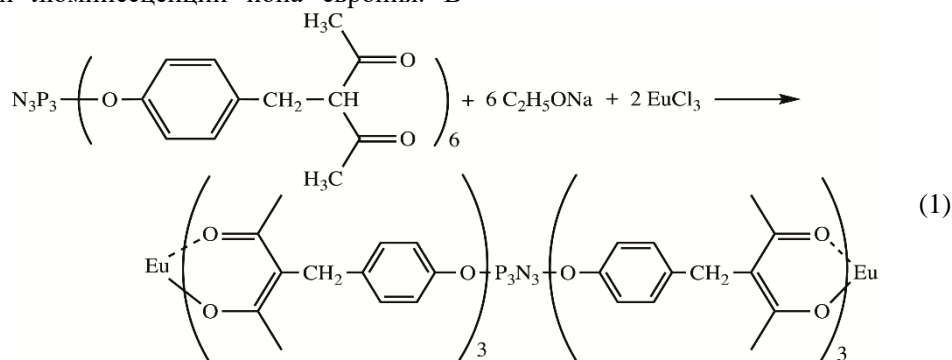
β -дикетофосфазен 0,5г растворили в ДМФА, добавили 0,18 мл 10 %-го раствора этилата натрия в этаноле, после чего прилили раствор хлорида европия 0,282г в 10 мл ДМФА. Реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в течение 20 минут, после чего осаждали комплекс европия добавлением в смесь воды. Выпавший осадок коричневого цвета, многократно промывали водой и отделяли от раствора центрифугированием с последующей декантацией. Осадок сушили в вакуумном шкафу при температуре 90°C в течение 2 часов.

Синтез полимера на основе β -дикетофосфазена и 3-аминопропилтриэтиксилана (АГМ-9):

В круглодонной колбе на 50 мл растворяли европиевый комплекс β -дикетофосфазена в ДМФА, далее к смеси при перемешивании по каплям добавляли АГМ-9. Синтез вели около суток при температуре кипения растворителя.

Обсуждение результатов

β -дикетоны хорошо известны как лиганды для сенсбилизации люминесценции иона европия. В



Полученный европиевый комплекс является, по сути, координационный полимером и представляет собой бурый, крупнодисперсный порошок неоднородной структуры, был охарактеризован с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2).

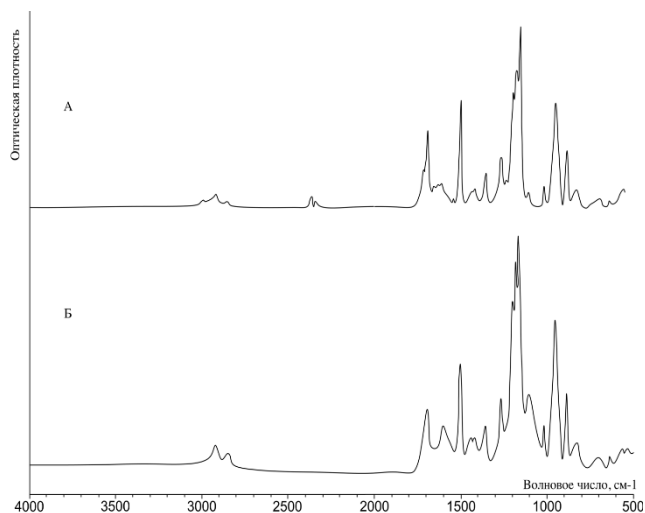


Рис. 2. ИК-спектры исходного гекса- β -дикетофосфазена (А) и европиевого комплекса (Б)

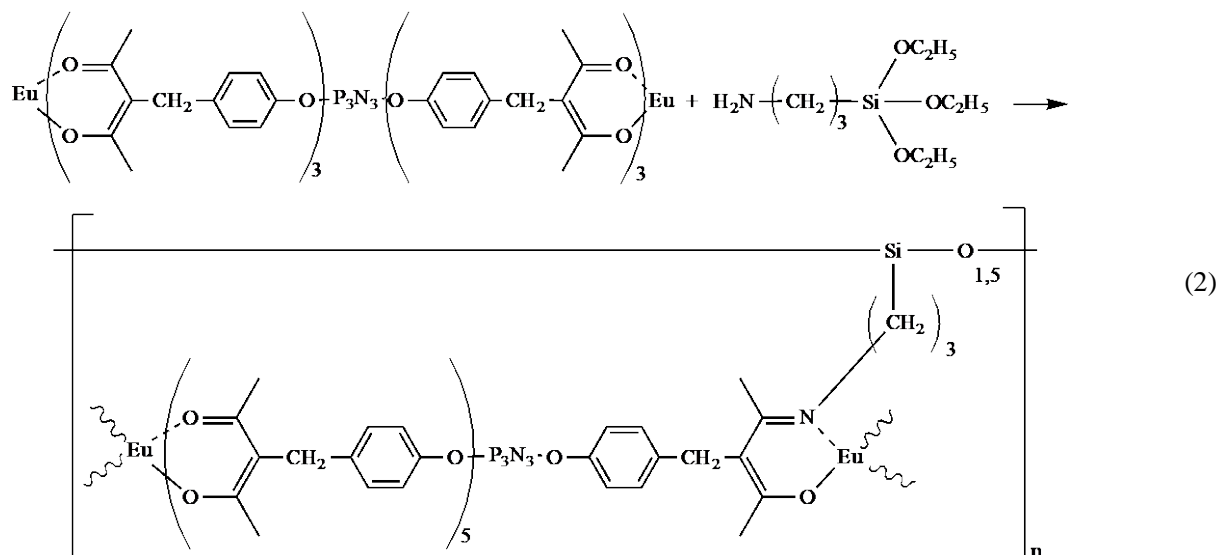
литературе это обычно описывается как антенный эффект: органические лиганды усиливают способность поглощения энергии и переносят ее на ион европия с высокой эффективностью. В связи с чем наблюдается характерная эмиссия из возбужденного состояния ионов европия [4]. Поэтому в соответствии с целью работы, на первом этапе было решено синтезировать координационный полимер на основе β -дикетона и хлорида европия. В качестве полидентатного лиганда использовали синтезированный ранее β -дикетофосфазен, хорошо зарекомендовавший себя в качестве плёнкообразующего компонента. Кроме того, указанный фосфазен придает покрытиям термостойкость (температура разложения лежит в области 400 °С), высокую адгезию к стеклу, гидрофобность, теплостойкость [3].

Синтез металлокомплекса проводили по схеме, представленной ниже (1):

Сопоставляя спектры исходного соединения (А) и полученного продукта (Б) можно отметить усиление сигнала валентных колебаний связи С-О в области 1600 cm^{-1} , характерной для енольной формы дикетогруппы, что косвенно подтверждает образование европиевого комплекса, в исходном соединении преобладает ярко выраженный пик характерный для кетонной группы β -дикетонов в области 1720 cm^{-1} .

При изучении люминесценции европиевого комплекса установлено, что в области поглощения в спектре возбуждения люминесценции в интервале 280-480 нм, на спектре люминесценции наблюдались пики излучения одной длины волны 615 нм, что соответствует красному свету.

На втором этапе проведено получение кремнийсодержащего полимера. Для этого координационный полимер был структурирован с использованием АГМ-9. Его выбор был обусловлен его возможностью образовывать с дикетонами соответствующие азометиновые производные, формировать трёхмерные полимерные структуры и увеличивать адгезию полимера к стеклу. Синтез проводился по схеме (2):



При предварительном исследовании люминесценции полученного структурированного полимера при облучении его ультрафиолетовым светом с длинами волн 254 и 365 нм наблюдалось красное свечение пленки. В дальнейшем планируется детальное изучение люминесценции разработанного материала.

Заключение

На первом этапе исследования было проведено получение координационного полимера рассмотренным методом на основе ранее синтезированного дикетона и хлорида европия, которое оказалось весьма успешным. Полученный полимерный металлокомплекс обладает фотолюминесценцией, излучая красный свет с узким диапазоном длин волн.

На втором этапе полученный металлокомплекс структурирован 3-аминопропилтриэтиксиланом, после чего было проведено предварительное исследование люминесценции полученного полимера.

Таким образом, можно сделать вывод, что фосфазеносодержащие β-дикетоны являются подходящими лигандами для получения на их основе фотолюминесцентных полимеров.

Исследования с использованием метода ИК-спектроскопии проведены в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Исследования люминесценции производных проведено в Центре коллективного пользования ИСПМ РАН.

Список литературы

1. Шокова Э.А., Ким Дж.К., Ковалев В.В. 1,3-дикетоны. синтез и свойства // Журнал органической химии. 2015. №6. С. 774-847.
2. Nikovskii, I.A., Chistyakov, E.M., Tupikov, A.S. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base// Russian Journal of General Chemistry, 2018. 88(3). 474-494.
3. Чистяков Е.М., Тупиков А.С., Бузин М.И., Борисов Р.С., Киреев В.В. Preparation of films based on β-diketophosphazene and different amines and study their properties // Materials Chemistry and Physics. 2019. №223. С. 353-359.
4. Deacon G.B. and Phillips R.J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // Coordination Chemistry Reviews. 1980. V.33. P. 227-250.

УДК 678.5

Морозова П.А., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Арутюнова А.М., Тукан Ю.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОМ

Морозова Полина Алексеевна – студентка бакалавриата 4-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Горбунова Ирина Юрьевна – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедры технологии переработки пластмасс;

Полунин Степан Владимирович – аспирант 2-го года кафедры технологии переработки пластмасс, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс; mcpion@gmail.com;

Арутюнова Алина Маратовна – студентка магистратуры 1-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Тукан Юлия Витальевна – студентка бакалавриата 4-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В работе исследованы физико-механические и технологические свойства эпоксидной смолы ЭД-20, отвержденной 4,4'-диаминодифенилсульфоном, с различным содержанием полиэфирсульфона. Полиэфирсульфон добавлялся с целью повышения температуры стеклования, ударной вязкости. Эти свойства исследованы при помощи консистометра Хепплера и методом Динстанта. Реологические свойства связующих исследованы на реометре плоскость-плоскость.

Ключевые слова: полиэфирсульфон, эпоксидиановая смола, связующие, термомеханический анализ, реология.

STUDY OF PROPERTIES OF BINDERS BASED ON EPOXY RESIN MODIFIED WITH POLYETHERSULFONE

In this paper were investigated the influence on the physical and mechanical and technological properties of epoxy resin ED-20 cured with 4,4'-diaminodiphenylsulfone with different content of polyethersulfone. Polyethersulfone has been added to increase the glass transition temperature, impact viscosity. These properties will be considered by using a Hessler consistometer and by the Dynstant method. The rheological properties of the binders were investigated using a plane-plane rheometer.

Key words: polyethersulfone, epoxy resin, binders, thermomechanical analysis, rheology.

Введение

В настоящее время композиционные материалы на основе эпоксидных связующих благодаря высокой прочности, коррозионной стойкости, малому весу и стабильным физико-механическим свойствам применяются в таких отраслях промышленности, как машиностроение, в строительстве, авиа- и космической промышленности, для создания углеродных или стеклянных волокон и др. Однако изделия из эпоксидных смол обладают хрупкостью и низкой теплостойкостью по сравнению с суперконструкционными материалами.

За многие годы работы с эпоксидными материалами накоплен большой опыт по их модификации, целью которой является улучшение технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных материалов. Для улучшения физико-механических свойств применяются разные виды модификаторов, с каждым из которых разные параметры композиционного материала на основе эпоксидной смолы могут улучшаться. Одним из модификаторов является полиэфирсульфон (ПЭС)-аморфный термопласт, при нормальных условиях это прозрачный с янтарным оттенком полимер, относящийся к семейству полисульфонов. При введении его в эпоксидную смолу можно повысить прочностные характеристики, что значительно

расширяет области применения изделий на основе эпоксидных смол.

Из достоинств полиэфирсульфона можно отметить низкую вязкость связующего, хорошую смачиваемость и пропитываемость армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения, хорошую адгезию к большинству волокон, повышенную теплостойкость. Хорошую совместимость ПЭС с эпоксидными смолами и отвердителями связывают с близостью их параметров растворимости. Введение ПЭС с блокированными концевыми гидроксильными группами в эпоксидную смолу повышает значение ударной прочности за счет формирования гибких структур, а также увеличивает прочность при растяжении и изгибе.

Композиционные материалы на основе эпоксидной смолы, модифицированной полиэфирсульфоном, применяются как раз в авиа- и машиностроении, заменяя металлические конструкции, так как превосходят их по плотности, коррозионной стойкости и стоимости.

Целью данной работы является исследование свойств эпоксидной смолы ЭД-20, наполненной полиэфирсульфоном (5, 10, 15, 20 мас.ч.)

Экспериментальная часть

Наполненные полимерные композиционные полимеры были получены предварительным

смешением гранул полиэфирсульфона (Ultrason E 2010) и эпоксидной смолы при помощи верхнеприводной мешалки с частотой 450 оборотов в минуту при температуре 150 °С в течение 20 часов с последующим добавлением порошка 4,4'-диаминодифенилсульфоном при 130 °С в течение 20 минут. Предварительно и смесь эпоксидной смолы с полиэфирсульфоном и ДДС были откавакумированы в течение двух часов при температуре 120 °С для удаления влаги [1].

Консистометр Хепплера

Образцы имеют форму таблетки высотой 10 мм и диаметром 10 мм, поверхность образца обработана механически на шлифовальной установке. Исследуемый образец помещается на подставку, находящуюся внутри измерительного стакана. Сверху на образец ставится стержень, который соприкасается с индикатором. Прикладывают нагрузку к образцу и устанавливают стрелку индикатора на ноль. Далее производят нагрев испытуемого образца со скоростью 1-2 градуса в минуту и измеряют деформацию через каждые 5 градусов. Образец выдерживают под нагрузкой в течение 10 секунд и потом измеряется величина деформации, после чего нагрузка снимается и в течение последующих 10 секунд измеряют величину остаточной деформации [2].

Ударная вязкость по Динстанту

При проведении испытания образец укрепляют на опоре, расположенной в нижней части маятникового копра, с помощью прижатия шурупом. Удар приходится на широкую часть в середине образца. Маятник закрепляют в определенном положении с помощью защелки, стрелку циферблата устанавливают на ноль, после этого открывают защелку и происходит свободное падение маятника. При этом маятник увлекает за собой подвижную стрелку, которая производит фиксацию на шкале подъема маятника, что соответствует работе удара, которая необходима для разрушения испытываемого образца. В нижней точке падения маятник производит удар закругленным краем, после чего разбивает образец и поднимается в другую сторону на определенную высоту.

Ударная вязкость для различных полимерных смол колеблется в довольно широких пределах, поэтому существуют маятники с различной мощностью: 100, 400, 500, 1000 и 1500 кДж. Для подбора маятника для испытания композиции используют пробное разбивание, начиная с наименее мощного.

Ударную вязкость определяют по формуле (1).

$$a = \frac{A}{B \cdot h} \quad (1),$$

где A – необходимая работа для разрушения образца, кгс; B – ширина образца в месте разрушения, мм; h – толщина образца в месте разрушения, мм.

Реология

Испытания были проведены на реометре Anton Paar MCR 302. Был взят 1 грамм предварительно разогретой в термощкафу до 130 градусов эпоксидной смолы на осцилляцию. Нижняя плоскость реометра

нагревалась до 130 градусов за счет элемента Пельтье и термостатировалась, амплитуда вращения верхней плоскости 10 % с частотой, изменяющейся логарифмически с 100 до 0,1 рад/с [3].

Обсуждение результатов

Логарифм вязкости исследуемых смесевых систем при начальной скорости сдвига принимает значения от 0,04 до 1 в зависимости от содержания полиэфирсульфона в эпоксидной смоле. Как видно из рисунка 1, данные связующие можно использовать для пропитки армирующих наполнителей, например, методом мокрой намотки во всем диапазоне исследуемых напряжений сдвига, так как вязкость связующих не превышает 1 Па*с.

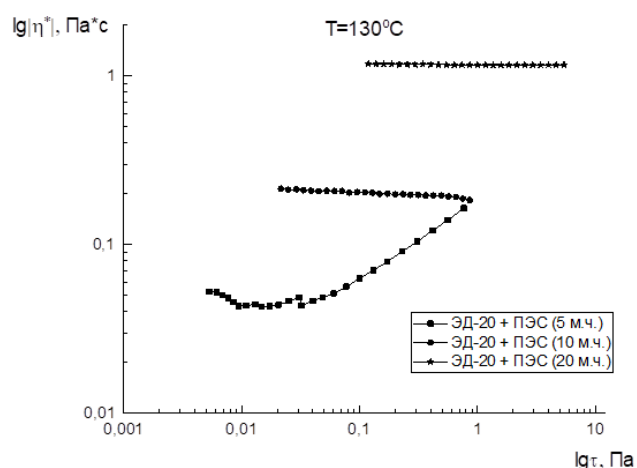


Рис. 1. Кривые вязкости связующих на основе ЭД-20 с различным содержанием полиэфирсульфона при температуре 130°С

Температура начала стеклования повышается с увеличением содержания полиэфирсульфона в эпоксидиановой смоле. Это связано с тем, что у полиэфирсульфона средняя температура стеклования 225°С, и чем больше содержание полиэфирсульфона в эпоксидиановой смоле, тем больше температура начала стеклования отвержденного образца.



Рис. 2. Зависимость деформации образца от температуры испытания для чистой ЭД-20 и ЭД-20, модифицированной 5 м.ч., 10 м.ч. и 20 м.ч. ПЭС. Режим отверждения 180 °С, 8 ч

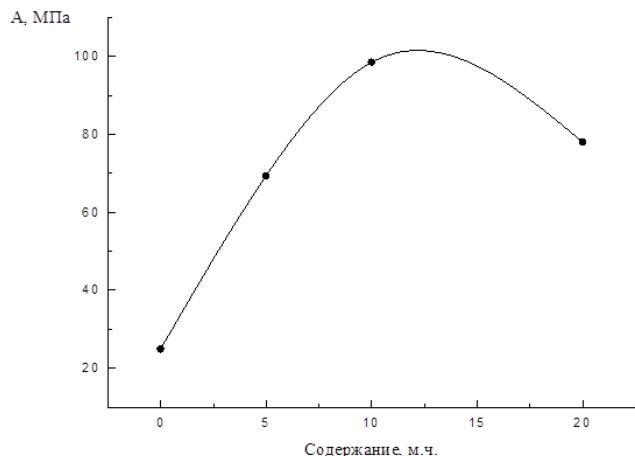


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости от содержания полиэфирсульфона. Режим отверждения 180 °С, 8 ч

Несмотря на то, что наибольшая температура стеклования (186-188 °С) наблюдается у смеси ЭД-20+ПЭС (20 м.ч.) (рис.2), как видно из рисунка 3, оптимальным содержанием полиэфирсульфона в эпоксиановой смоле является 10 массовых частей, ударная вязкость при этом равна 95 МПа.

Заключение

Согласно данным реологических исследований вязкость связующего на основе эпоксидной смолы увеличивается с ростом содержания полиэфирсульфона.

Наибольший прирост средней температуры стеклования наблюдается при введении полиэфирсульфона в количестве 10 массовых частей, что видно из термомеханических кривых.

Максимальное значение ударной вязкости для всех исследуемых в работе систем наблюдается также при содержании полиэфирсульфона 10 массовых частей.

Список литературы

1. Improvement of the Mechanical and Thermal Properties of Polyethersulfone-Modified Epoxy Composites// Journal of Industrial and Engineering Chemistry 33. September 2015. IIEC 2655 1–7.
2. Hlaing Oo. Investigation-of-the-Properties-of-Epoxy-Modified-Binders-Based-on-Epoxy-Oligomer-with-Improved-Deformation-and-Strength-PropertiesMendeleev University of Chemical Technology of Russia. November, 2019. Vol.13. No.11 544-547.
3. Milan Sernek. “The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives”. University of Ljubljana. March, 2011. DRVNA INDUSTRIJA 62 (1) 19-25 (2011).

УДК 623.445:677.017

Морозова Т.В., Куприянова Е.В., Осипчик В.С., Яковлева К.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМАЧИВАЕМОСТИ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНОКОМПОЗИТОВ

Морозова Татьяна Владимировна – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, инженер 1-ой категории АО «ЦНИИСМ»; morozova-tv@mail.ru.

Куприянова Елена Владимировна – аспирант 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, ведущий конструктор АО «ЦНИИСМ»;

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

Яковлева Ксения Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; АО «ЦНИИСМ»;

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г. Хотьково, ул. Заводская.

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

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

Проведены экспериментальные исследования по определению смачиваемости (капиллярности) различных арамидных волокон, в том числе некрученых волокон третьего поколения Русар-С, обладающих рекордными прочностными характеристиками в микропластике, связующими холодного отверждения. Определено влияние данного показателя на физико-механические характеристики органокомпози́тов на основе тканых структур, применяемых в средствах индивидуальной бронезащиты.

Ключевые слова: арамидные волокна, ткани, композитные материалы, связующее, бронезащита.

STUDY OF THE INFLUENCE OF WETTABILITY OF ARAMID FIBERS ON STRENGTH CHARACTERISTICS OF ORGANOCOMPOSITES

Morozova T.V.^{1,2}, Kupriyanova E.V.^{1,2}, Osipchik V.S.², Yakovleva K.A.²

¹ Joint-stock company «Central Scientific Research Institute of Special Machine Building», Hotkovo, Russian Federation

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

Experimental studies have been carried out to determine the wettability (capillarity) of various aramid fibers, including untwisted fibers of the third generation Rusar-S, which have record strength characteristics in microplastics, cold-curing binders. The influence of this indicator on the physical and mechanical characteristics of organocomposites based on woven structures, used in personal body armor, has been determined.

Key words: aramid fibers, fabrics, composite materials, binder, armor.

Введение

Процесс изготовления композитов в жидкой среде всегда связан с пропиткой волокон, которая зависит, в первую очередь, от капиллярных свойств армирующего материала, а также от сил межмолекулярного взаимодействия связующего. Кроме того, для улучшения качества пропитывания капиллярного текстильного каркаса и формирования монолитного материала используют воздействие повышенных температур и давления прессования.

Одним из условий обеспечения высоких механических свойств композита является наличие значительного взаимодействия волокон с матрицей и его монолитность. Данные условия выполняются при обеспечении хорошей смачиваемости (капиллярности) волокон связующим, а также высокой адгезией между слоями, характеризующей усилением расслоения на границе раздела волокно-матрица [1].

Кроме того, механические характеристики композитного материала определяются прочностью волокон армирующей составляющей. Для изделий бронезащиты наибольшее распространение получили арамидные нити, самые прочные из которых волокна российского производства – Руслан, Армос, Русар-С.

Прочность волокна Русар-С в микропластике доходит до 550-600 кг/мм². Такие высокие механические свойства сочетаются с относительно малой плотностью – 1400-1500 кг/м³. Композиты на основе арамида используются при изготовлении спортивных снарядов, в авиа- и космической технике, в автомобилестроении.

Экспериментальная часть

Для оценки смачиваемости волокон, используемых при изготовлении органокомпози́тов для бронезащиты, проведена экспериментальная работа по определению их капиллярности. При определении данной характеристики используют метод измерения высоты поднятия жидкости за определенный промежуток времени при нормальных условиях по ГОСТ 29104.11-91. Суть данного метода продемонстрирована на рисунке 1. Для исследования капиллярности выбраны самые распространенные в настоящее время арамидные нити Армос, Руслан и Русар-С линейной плотности 58,8 текс.

Разрывные нагрузку и удлинение однослойных композитных материалов, изготовленных на основе различных текстильных структур с использованием арамидных волокон определяли на разрывной

машине УТС-110М-100-ОУ с максимальной нагрузкой 10 т. При определении данных показателей руководствовались ГОСТ 29104.4-91.

Композитные образцы изготавливали путем пропитывания арамидной ткани жидким полимерным связующим и отверждения в прессе под давлением 3,5 кг/см² при комнатной температуре. В качестве матрицы использовано два типа связующих холодного отверждения: эпоксидное (смола ЭД-20, лапролат 803, лапроксид БД, ПЭПА) и эпоксиуретановое (форполимер уретановый СКУ-ПФЛ-100, смола ЭД-20, диамет Х, ацетон), как наиболее часто применяемые при изготовлении бронезащитных изделий методом ручного формования.

В качестве армирующей составляющей выбраны ткани различной текстильной структуры на основе арамидных нитей Русар-С линейной плотностью 58,8 текс.

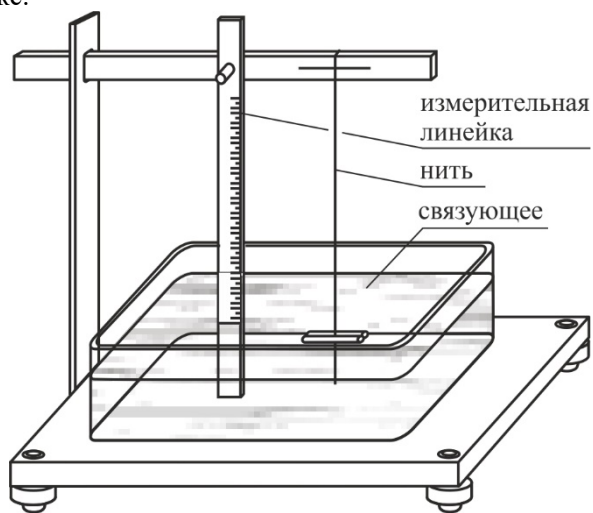


Рис. 1. Схема измерения капиллярности арамидной нити

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по определению капиллярности арамидных нитей представлены в таблице 1. Из нее видно, что капиллярное поднятие

эпоксидного связующего на 70% выше, чем эпоксиуретанового, что возможно связано с их различной вязкостью. Самые высокие показатели смачиваемости получены на эпоксидном связующем и некрученых нитях Русар-С. Волокна Русар-С получают методом сухо-мокрого формования, при котором расплав полимера попадает в осадительную ванну через воздушную прослойку, в отличие от остальных испытанных волокон, полученных методом мокрого формования, непосредственно в осадительную ванну. Благодаря такому способу формования, волокна Русар-С имеют более упорядоченную структуру, что, видимо, влияет на показатель капиллярности. Кроме того, в некрученых нитях процесс смачиваемости связующим происходит еще эффективнее за счет распрямленности волокон.

Таблица 1. Данные по капиллярному поднятию связующих по арамидным нитям различных марок

Нить	Высота капиллярного поднятия связующего, мм	
	эпоксидное	эпоксиуретановое
Армос	7,1	4,1
Руслан	7,3	4,2
Русар-С	7,9	4,6
Русар-С некрученый	9,7	5,7

В таблицах 2, 3 приведены показатели разрывной нагрузки и относительного удлинения при разрыве однослойных органокомпозитных материалов, изготовленных на основе тканей различного переплетения из нитей Русар-С линейной плотности 58,8 текс и двух типов связующего холодного отверждения в сравнении с аналогичными исходными «сухими» тканями.

Влияние показателя капиллярности волокон на прочностные характеристики композитных материалов на их основе наглядно продемонстрировано на рисунке 2.

Таблица 2. Результаты испытаний по определению разрывной нагрузки однослойных органокомпозитов

Переплетение ткани, количество кручений нити	Разрывная нагрузка исходной ткани, кгс	Разрывная нагрузка композита, кгс / Прирост (снижение) по отношению к исходной ткани			
		Эпоксидное связующее		Эпоксиуретановое связующее	
саржа 2/2, 50 кр/м	615,5	533,5	-13%	562,1	-9%
саржа 2/2, 0 кр/м	517	611,8	+18%	569,4	+10%
саржа 5/1, 50 кр/м	549,5	509,8	-7%	534,9	-3%
саржа 5/1, 0 кр/м	503	527,6	+5%	502,3	0%

Таблица 3. Результаты испытаний по определению удлинения при разрыве однослойных органокомпозитов

Переплетение ткани, количество кручений нити	Относительное удлинение исходной ткани, %	Относительное удлинение композита, % / Прирост (снижение) по отношению к исходной ткани			
		Эпоксидное связующее		Эпоксиуретановое связующее	
саржа 2/2, 50 кр/м	6,2	4,5	-27%	5,1	-18%
саржа 2/2, 0 кр/м	5,6	5,2	-7%	5,0	-11%
саржа 5/1, 50 кр/м	6,3	4,4	-30%	4,8	-24%
саржа 5/1, 0 кр/м	5,6	4,4	-21%	4,4	-21%

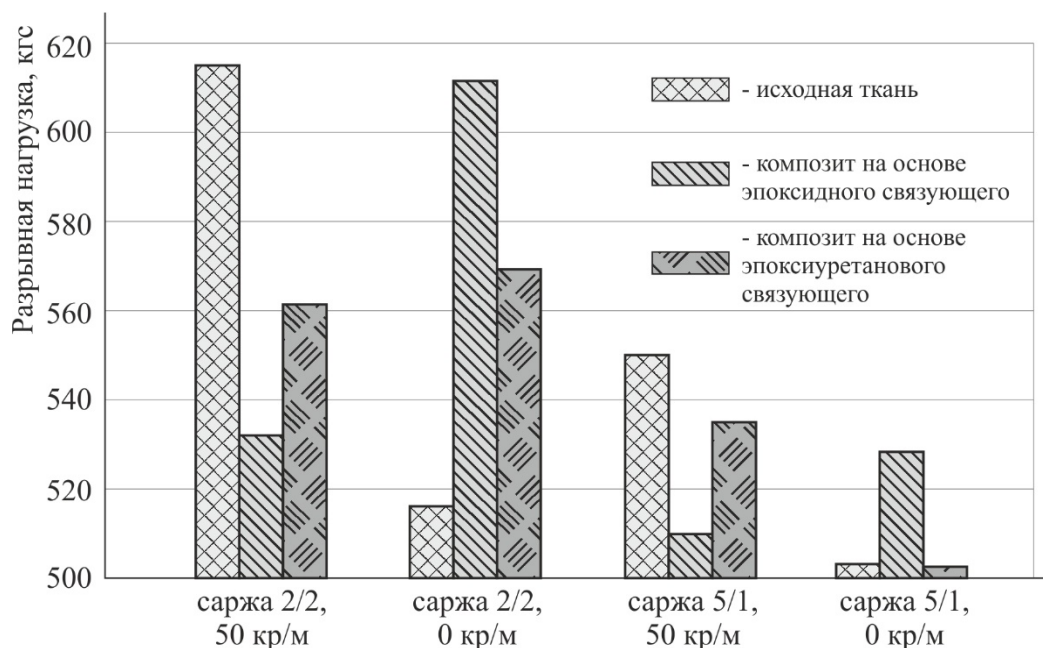


Рис. 2. Прочность однослойных органокомпозитных материалов на основе тканей различной текстильной структуры и связующих холодного отверждения в сравнении с прочностью аналогичных исходных тканей

Если провести анализ данных таблиц 1, 2 и рисунка 2, то видно, что в композитах на основе некрученых волокон Русар-С, имеющих самый высокий показатель капиллярности, разрывная нагрузка возрастает по отношению к исходной ткани до 18%, тогда как в аналогичных материалах на основе предварительно скрученных волокон прочностные характеристики снижаются до 13%. Видимо это связано с тем, что связующее лучше и равномернее распределяется в ткани из некрученых нитей, заполняя все межволоконные пространства, и чему способствует повышенная капиллярность. Особенно явно это заметно в материале с переплетением саржа 2/2, где пропитка связующим затруднена из-за наличия большого количества перегибов нитей в структуре ткани.

Относительное удлинение при разрыве во всех исследуемых композитных материалах снизилось до 30% по сравнению с исходной «сухой» тканью, но наименьшее снижение данного показателя установлено в органопластике на основе некрученых нитей. Для композитных материалов свойственно

уменьшение показателя удлинения при разрыве за счет закрепления нитей в структуре пластика связующим, что негативно отражается на возможности их распрямления и вытягивания.

Таким образом, из проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод о том, что повышение капиллярности арамидных нитей положительно сказывается на прочностных свойствах органокомпозитных материалов. В случае использования в качестве армирующей составляющей некрученых нитей разрывная нагрузка эпоксипластика возрастает до 18%, а эпоксиуретаноластика – до 10% по отношению к исходной ткани.

Список литературы

1. Ибатуллина А.Р., Сергеева Е.А. Методы исследования поверхностных и физико-механических характеристик арамидных волокон в процессе создания композиционных материалов // Вестник казанского технологического университета. 2012. Т.15. №11. С.113-117.

УДК 667.6

Пелясова Д.А., Крутских Д.В., Солдатов М.А., Квасников М.Ю.

ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ SLIPPERY LIQUID-INFUSED POROUS SURFACES

Пелясова Дарья Александровна – аспирант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных полимерных лакокрасочных материалов и функциональных покрытий;
 Крутских Дмитрий Владимирович – студент 4-го года обучения кафедры химической технологии композиционных полимерных лакокрасочных материалов и функциональных покрытий;
 Солдатов Михаил Александрович – кандидат химических наук, главный специалист управления научных и технологических проектов;

Квасников Михаил Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных полимерных лакокрасочных материалов и функциональных покрытий;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрены различные подходы к получению нового современного типа умных материалов – Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, которые обладают повышенной олеофобностью по отношению к различным жидкостям, а также препятствуют образованию льда на своей поверхности, что дает возможность использовать их в качестве антиобледенительных покрытий.

Ключевые слова: SLIPS-покрытия, умные покрытия, скользкие поверхности, гидрофобность, антиобледенение.

PRINCIPLES OF CREATING ANTI-ICING POLYMER COATINGS USING THE SLIPPERY LIQUID-INFUSED POROUS SURFACES TECHNOLOGY

Pelyasova D.A., Krutskih D.V., Soldatov M.A., Kvasnikov M.Y.

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

This article discusses various approaches to obtaining a new modern type of smart materials - Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces, which have increased oleophobicity in relation to various liquids, and also prevent the formation of ice on their surface, which makes it possible to use them as anti-icing coatings.

Key words: SLIPS-coatings, smart coatings, slippery surfaces, hydrophobicity, icephobicity.

Введение

SLIPS - Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces (скользкие пористые поверхности, пропитанные жидкостью) представляют собой радикально иной подход к созданию антиобледенительных материалов. Современные супергидрофобные поверхности часто выходят из строя при высокой влажности, поскольку текстуры покрываются конденсатом и инеем. Гладкая поверхность покрытий SLIPS обеспечивает всесторонний, интегрированный подход к предотвращению обледенения:

- 1) бездефектная поверхность позволяет зарождающимся каплям конденсата соскальзывать до того, как они могут замерзнуть,
- 2) минимизирует места зарождения льда,
- 3) гарантирует, что вода замерзает только отдельными каплями, которые не наслаиваются друг на друга,
- 4) сводит к минимуму адгезию льда, позволяя замороженным каплям соскальзывать под действием небольшой силы тяжести,
- 5) сбрасывает капли, как только они начинают таять.

На рисунке 1 представлено схематическое изображение SLIPS-покрытий.

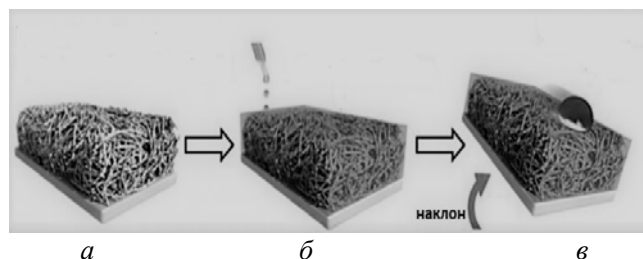


Рис. 1. а – текстурированная пористая поверхность, б – пористая поверхность, пропитанная смазочной жидкостью (лубрикантом), в – капля несмешивающейся с лубрикантом жидкости скатывается при наклоне SLIPS-поверхности

Простой, недорогой и прочный материал, плохо смачиваемый водой и маслом, имеющий очень низкую адгезию к твердым телам, может найти применение в огромном количестве приложений: от биомедицинских приборов до покрытий нефте- и водопроводов. Часто взаимодействие между жидкостями и различными поверхностями являются нежелательными: они ограничивают сроки службы материалов в транспортных системах, являются причиной обледенения ЛЭП, приводят к различным загрязнениям, в особенности, создают условия для развития бактерий.

До недавнего времени наиболее перспективными покрытиями считались поверхности, смоделированные по образцу листьев лотоса, микро- и нанощероховатости которых обеспечивали супергидрофобность и, как следствие, способность самоочистения (при скатывании

с поверхности листьев капли воды удаляют частички пыли и грязи). Однако, несмотря на интенсивные исследования в этой области в течение более десяти лет, ученые по-прежнему сталкиваются с проблемами, которые ограничивают практическое применение этих материалов: недостаточная олеофобность, невозможность работы в условиях повышенных механических нагрузок и температур, а также большая себестоимость.

Группе ученых под руководством профессора Джоанны Айзенберг (Joanna Aizenberg, Ph.D.) в Wyss Institute at Harvard University удалось преодолеть указанные недостатки, разработав технологию SLIPS, позволяющую создавать «суперфобные» покрытия на основе пористых структур. По словам ученых, идея разработки была навеяна цветком непентеса кувшинчикового (the *Nepenthes*), наноразмерный рельеф поверхности которого обеспечивает идеальное соскальзывание севших на него насекомых (рис. 2).

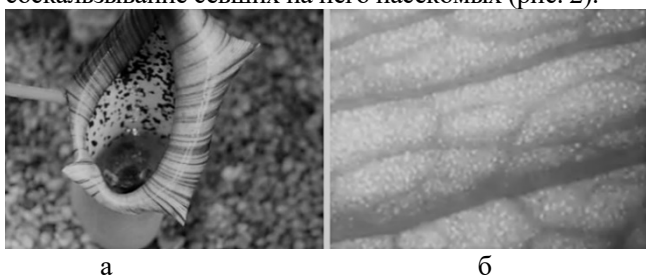


Рис. 2. а – внешний вид растения «Непентес кувшинчиковый», б – лист цветка Непентеса под микроскопом

Обзорная часть

Одним из видов структуры SLIPS-покрытий является разветвленная сетка внутри полимерной пленки. Рассмотрим два способа получения такой структуры. В обоих случаях в качестве полимерного связующего используется полидиметилсилоксан (ПДМС).

Ученые из Гарвардского университета, профессор Дж. Айзенберг и др. [1], использовали силиконовый эластомер Sylgard® 184 (Dow Corning Corporation). Основу и отвердитель смешивали в соотношении 10:1 в планетарном центробежном смесителе при 2000 об/мин в течение 2 мин. Шаблон разветвленной сетки был изготовлен с использованием 3D-принтера и фотополимерной смолы VeroBlack. В качестве исходного файла использовалось 2D-изображение сосудистых систем листьев. Перед формованием 3D-шаблон выдерживали при температуре 100 °С в течение 24 ч. Затем его заливали ПДМС, смешанным с отвердителем, дегазировали под вакуумом и отверждали при температуре 70 °С в течение не менее 2 ч. После завершения отверждения форму тщательно отделяли от образца. Затем второй лист ПДМС накладывали на полученный образец путем нанесения кислородной плазмы на обе поверхности (30 с) с последующей термообработкой в течение 2 ч при 70 °С (рис. 3).

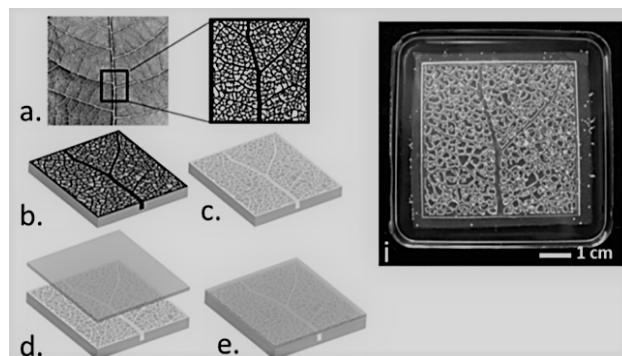


Рис. 3. Этапы получения SLIPS-покрытий с разветвленной структурой по методу научной группы Дж. Айзенберг [1]

Затем в образец вводят силиконовое масло снаружи или внутрь через заполнение сосудистой сети или и тем, и другим способом. Поскольку ПДМС и силиконовое масло имеют сродство друг к другу, образец впитывает лубрикант, и получается SLIPS-покрытие.

Другой способ изготовления разветвленной структуры ПДМС для SLIPS предложили ученые из Иллинойского университета, профессор Дж. Льюис и др. [2]. Водный раствор Pluronic F127 (конц. 20 масс. %) производства Sigma-Aldrich нагревали до тех пор, пока он не превратился в гель (около 70 °С), и вливали шприцом в неотвержденные, дегазированные пленки ПДМС, создавая разветвленную сетку по произвольным схемам. Затем ПДМС полностью отверждался при температуре 70 °С. Затем образцы ПДМС охлаждали до 4 °С, чтобы перевести раствор Pluronic F127 в каналы в жидкое состояние. Жидкость откачивали с помощью вакуумной установки, получая таким образом пустые разветвленные каналы внутри пленки ПДМС.

Каналы разветвленной структуры ПДМС заполнялись силиконовым маслом Momentive Element 14*10A (Momentum, Albany, NY). Эти образцы, а также отвержденные контрольные пленки ПДМС были полностью погружены в ванну с силиконовым маслом на 2-20 дней (в зависимости от толщины образца) до тех пор, пока масса образцов больше не увеличивалась и не происходило полное вливание смазки в молекулярную структуру ПДМС. На рисунке 4 представлены этапы изготовления образцов по данному методу.

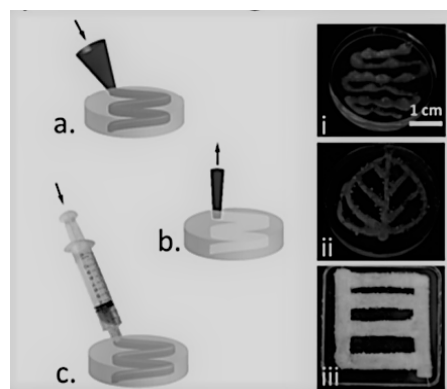


Рис. 4. Этапы получения SLIPS-покрытий с разветвленной структурой по методу научной группы Дж. Льюис [2]

Кроме разветвленной сетки, структурой, удерживающей лубрикант в образце, может служить система сообщающихся микро- или нанопор. Один из способов получения такой системы предложила уже упомянутая научная группа из Гарвардского университета во главе с профессором Дж. Айзенберг [3].

Гибридная мембрана, то есть полученная путем совмещения двух и более материалов, была приготовлена из эластичной пленки ПДМС (толщиной 0,5–1,5 мм) и пористой тефлоновой мембраны (средний размер пор 200 нм, толщина ~ 45 мкм, производство компании Sterlitech Corporation USA) с использованием тонкого слоя олигомера ПДМС в качестве адгезионной прослойки между ними. Пленку ПДМС сначала активировали, обработав плазмой O_2 в течение 10 с. Затем на подложку нанесли тонкий слой неотвержденного ПДМС (основа - Sylgard 184 производства Dow Corning, смешанная с отвердителем в соотношении 10:1) и поместили в сушильный шкаф на 15-20 минут при 70 °С. Таким способом получали неотвержденный, липкий слой ПДМС, на который сверху помещали пористую тефлоновую мембрану под нагрузкой около 1000 Па. В результате, липкий олигомер ПДМС прочно прикреплял сетки нановолокон тефлона к эластичной подложке. Затем многокомпонентную пленку помещали в печь при 70 °С на 2 часа для обеспечения полного отверждения ПДМС. В качестве лубриканта использовали перфторированную жидкость (перфторполиэфир Dupont™ Krytox® 103; $\gamma = 17,4$ мН/м), ее наносили на предварительно подготовленную пористую тефлоновую мембрану.

На рисунке 5 схематически показан состав и порядок получения многокомпонентной мембраны для SLIPS-поверхности.

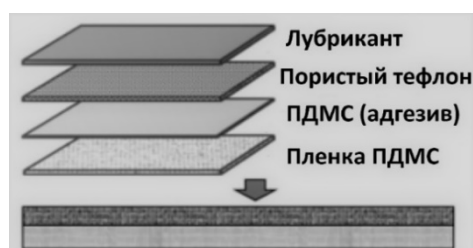


Рис. 5. Слоистый состав многокомпонентной пористой мембраны SLIPS-покрытия, полученной по методу научной группы Дж. Айзенберг [3]

Еще один интересный и перспективный метод создания пористой структуры в полимерной матрице – это метод «Breath Figures». Его суть заключается в следующем. Полимерное связующее растворяют в низкокипящем растворителе, не смешивающемся с водой, таком как дихлорметан (40 °С), сероуглерод (46 °С) или хлороформ (61 °С). Раствор полимера наносят тонким слоем на подложку и помещают во влажную среду (90 % и выше). Пленка быстро охлаждается, так как растворитель имеет высокую летучесть, и капли воды из перенасыщенного влажного воздуха конденсируются на ее поверхности. При формировании покрытия и после испарения капель воды в пленке появляются упорядоченные пустоты - поры, которые

могут служить для последующего удержания лубриканта в полимерной матрице.

Группа ученых из Университета физики полупроводников в Германии описывает свой эксперимент в статье [4]. Тонкие пленки были получены путем налива небольших количеств раствора, содержащего 0,1 мг/мл полимера, на полупроводниковую подложку. Полимер представляет собой сополимер метилметакрилата (ММА) и метакрилата с трехмерным заместителем гексафторпропиленоксида $P(MMA-co-(HFPO)_3MA)$ с симметричным составом и имеющим молекулярную массу $1,8 \cdot 10^5$ г/моль. Растворитель с высокой скоростью испарения подходит для быстрого охлаждения поверхности пленки ниже температуры окружающей среды. Фреоны удовлетворяют этому требованию, поскольку их температура кипения составляет около 46 °С, и, кроме того, они гидрофобны, что обеспечивает капельную конденсацию, то есть вода с ними не смешивается. Пленкам давали высохнуть в атмосфере постоянного перенасыщения водяным паром (относительная влажность 90 %). В этих условиях конденсация водяного пара начинается через 30 с после налива раствора полимера на подложку. Процессы, происходящие при реализации метода «Breath Figures», схематически представлены на рисунке 6.

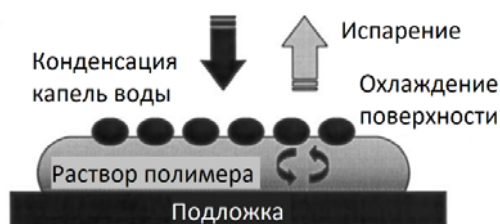


Рис. 6. Схемы процесса конденсации капель воды на растворе полимера

Гидрофильная природа полимера способствует его сближению с каплями воды. Гидрофобные боковые цепи $(HFPO_3)$ полимера стабилизируют границы раздела между каплями и растворителем (рис. 7).

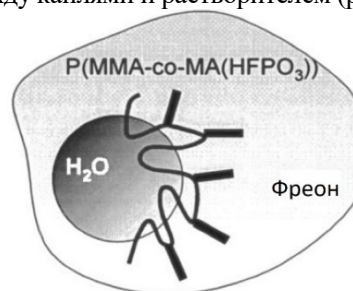


Рис. 7. Схематическое изображение взаимодействия между каплями конденсированной воды и полимером

Полимер предотвращает преждевременное слияние первоначально разделенных капель воды, которые за счет своей подвижности, обусловленной испарением растворителя, перегруппируются и формируют гексагональную упаковку. Вязкость полимера растет, и со временем вокруг каждой капли образуется твердая полимерная пленка, в результате чего после полного испарения воды образуется сотовый рисунок (рис. 8).

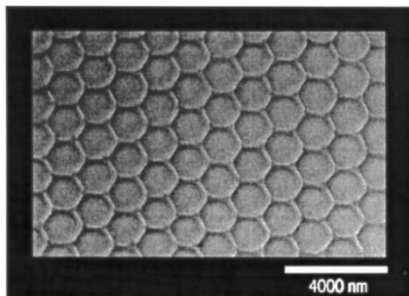


Рис. 8. СЭМ-изображение полученного полимерного рисунка, так называемого рисунка «Breath Figures»

Заключение

В настоящей работе рассмотрены подходы к созданию так называемых умных покрытий-смазок (SLIPS-coatings), которые обладают повышенной олеофобностью за счет своей скользкой поверхности. Это свойство открывает широкие перспективы для применения. Такие покрытия обладают беспрецедентными возможностями по несмачиваемости поверхности различными жидкостями: как чистых, так и многокомпонентных, таких как кровь, нефть, солевые растворы и др. Кроме того, они имеют низкую адгезию к таким твердым телам, как лед и воск.

Такие покрытия не только устойчивы к обледенению, но также могут иметь ряд других преимуществ, например, противообрастание организмами и самоочищение от различных загрязнений и могут использоваться в медицине, нефтепромышленности, вагоно- и авиастроении, а также как антивандальные покрытия. Благодаря этим свойствам SLIPS-покрытия представляют огромный научный и практический интерес и открывают широкий спектр их применений в различных областях.

Список литературы

1. Howell, Caitlin, Thy L. Vu, Jennifer J. Lin, Stefan Kolle, Nidhi Juthani, Emily Watson, James C. Weaver, Jack Alvarenga, and Joanna Aizenberg «Self-Replenishing Vascularized Fouling-Release Surfaces», ACS Applied Materials & Interfaces 6 (15). 2014. 38-58.
2. Wu, W.; DeConinck, A.; Lewis, J. A. «Omnidirectional Printing of 3D Microvascular Networks», Adv. Mater. 23. 2011. 78-83.
3. Yao, Xi, Yuhang Hu, Alison Grinthal, Tak-Sing Wong, L. Mahadevan, and Joanna Aizenberg «Adaptive Fluid-Infused Porous Films with Tunable Transparency and Wettability». Nat Mater 12 (6) (April 7). 2003. 529-534.
4. M. Haupt, S. Miller, R. Sauer, K. Thonke, A. Mourran et al. «Breath figures: Self-organizing masks for the fabrication of photonic crystals and dichroic filters»// Journal of Applied Physics. 96. 3065. 2004. 112-117.

УДК 678.5.046

Рудакова Н.А., Бурмицкий М.С., Олихова Ю.В., Полякова П.М.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЕНИЯ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА ЭД-20 С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ ДИЦИАНДИАМИДОМ

Рудакова Наталья Алексеевна – студентка бакалавриата 4-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Полякова Полина Максимовна – студентка бакалавриата 4-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Бурмицкий Максим Сергеевич – студент магистратуры 1-го года кафедры технологии переработки пластмасс; Олихова Юлия Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс; yuolihova@mail.ru.

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

В работе изучали процесс совмещения эпоксидного олигомера ЭД-20 с латентным отвердителем дициандиамидом в присутствии ускорителя 2-метилимидазола и разбавителей: фурфурол, 3-глицидилоксипропилтриметоксисилан и пропиленкарбонат. В данной работе показаны аспекты создания эпоксидной композиции. Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие отвердителя с разбавителем.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активный разбавитель, дициандиамид, совмещение, фурфурол.

PECULIARITIES OF COMBINING EPOXY OLIGOMER ED-20 WITH LATENT HARDENER DICYANDIAMIDE

Rudakova N.A., Burmitsky M.S., Olikhova Yu.V., Polyakova P.M.

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

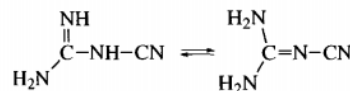
The process of combining the epoxy oligomer ED-20 with the latent hardener dicyandiamide in the presence of the accelerator 2-methylimidazole and diluents: furfural, 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane and propylene carbonate was studied. This paper shows the aspects of creating an epoxy composition. The interaction between the hardener and diluent were determined by IR spectroscopy.

Key words: epoxy oligomer, active diluent, dicyandiamide, combination, furfural.

Такие высокоэффективные системы как эпоксидные смолы зачастую требуют введения разбавителей, улучшающих совмещение компонентов и физико-механические характеристики отвержденной композиции. К активным разбавителям эпоксидных смол относятся различные соединения, способные взаимодействовать с эпоксидным олигомером или другими компонентами эпоксидной композиции: глицидиловые эфиры алифатических спиртов или алкилфенолов [1], ненасыщенные мономеры (например, метилметакрилат) [2, 3], акриловые олигомеры (например, полиолы) [4, 5], алифатические эпоксидные олигомеры или моноэпоксидные соединения [6, 7]. Они способствуют уменьшению вязкости, т.е. делают смолу более текучей, и не испаряются, как это может происходить с ацетоном или толуолом. Разбавители формируют дополнительные химические связи, встраиваясь в полимер при отверждении. Образовавшиеся новые связи позволяют сохранять и даже повышать прочность изделия. Все разбавители в малых концентрациях улучшают реологические свойства связующего, способствуют росту модуля упругости полимера, однако понижают разрывное удлинение и прочность.

В качестве отвердителя в данной работе использовался дициандиамид (или цианоганидин). Дициандиамид (ДЦДА) — это твердый латентный отвердитель, который реагирует с эпоксидными

концевыми группами, вторичными гидроксильными группами.



Преимуществом ДЦДА является его взаимодействие с эпоксидными смолами только при нагревании выше температуры активации, при этом, как только тепло удаляется, реакция прекращается. ДЦДА из-за своей латентности при смешивании с эпоксидной смолой применяется в тех случаях, когда необходим длительный срок хранения.

Из-за своей латентности и хороших свойств, получаемых клеевых соединений, ДЦДА применяется в различных пленочных клеях со ступенчатым нанесением. ДЦДА является ведущим катализатором, используемым в однокомпонентных эпоксидных клеях с повышенными температурами отверждения.

Механизм начальной реакции взаимодействия ДЦДА с эпоксидной смолой состоит из реакции эпоксидирования со всеми четырьмя атомами водорода на ДЦДА, а также реакции, катализируемой третичными аминами. Окончательный механизм отверждения находится между гидроксильными группами в частично отвержденных смолах и дицианогруппами. Это приводит к исчезновению цианогрупп с образованием аминогрупп. Эта стадия

также катализируется третичными аминами или имидазолами, которые позволяют сократить время отверждения при температурах меньше 140-160 °С. Данные ускорители обеспечивают хорошую латентность и отличные адгезионные свойства.

Известно, что отвержденные ДЦДА эпоксидные смолы обладают высокой прочностью и химической стойкостью, но имеют повышенную хрупкость. Немаловажным фактом является то, что отверждение эпоксидных олигомеров дициандиамидом затруднено, поскольку данный отвердитель представляет собой кристаллический порошок, который плохо растворяется в эпоксидном олигомере даже при нагревании. В результате для совмещения ЭД-20 и ДЦДА было предложено использовать разбавитель.

В качестве разбавителей испробовали три компонента: DynasilanGLYMO (3-глицидилоксипропилтриметоксисилан, Glymo) [8, 9], фурфурол [10] и пропиленкарбонат (ПК) [11], которые вводили в количестве от 4 до 20 м.ч. Выбор данных модификаторов обоснован тем, что они имеют низкую вязкость, хорошо совмещаются с ДЦДА и способны вступать в химические реакции с компонентами эпоксидной композиции.

В таблице 1 приведены результаты определения прочности при сдвиге по ГОСТ 14759-69 отвержденных эпоксидных композиций с различным содержанием выбранных разбавителей.

Таблица 1. Прочность при сдвиге композиции ЭД-20 (100м.ч.) – ДЦДА (10м.ч.), 2-метилимидазол (2м.ч.) с разбавителями DynasilanGlymo, фурфуролом и пропиленкарбонатом

Разбавитель	Содержание разбавителя, м.ч.	Прочность при сдвиге, МПа
Без разбавителя	0	10,59
Glymo	4	4,823
	6	4,328
	12	2,474
	20	-
Фурфурол	4	11,312
	6	7,902
	12	4,244
	20	1,793
ПК	4	5,152
	6	4,609
	12	4,204
	20	-

Опытным путем установлено, что клеевая композиция без разбавителя имеет более неоднородную систему, что проявляется в появлении отдельных белых кристаллов ДЦДА в отвержденном материале. Это приводит к получению отвержденных композиций с нестабильным составом и меньшими значениями прочности при сдвиге. Понижение физико-химических характеристик, в нашем случае понижение прочности на сдвиг при повышении содержания разбавителей, обуславливается, по-видимому, снижением плотности образующейся в процессе отверждения сетчатой структуры, а также повышением уровня внутренних напряжений. Исходя из данных, указанных в таблице 1, можно сделать вывод, что наиболее эффективным разбавителем является фурфурол при его содержании в составе эпоксидной композиции, не превышающем 4-6 м.ч.

Для исследования взаимодействия ДЦДА с фурфуролом был выбран метод ИК-спектроскопии [12]. ИК-спектры ДЦДА, фурфурола и их смеси (в соотношении 5:1) регистрировались на автоматическом спектрофотометре Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева в области поглощения 4000-400 см⁻¹. Характеристические полосы на полученных спектрах идентифицировали по Интернет-источникам и литературным данным.

В силу того, что в процессе совмещения происходит взаимодействие не только между аминными и карбоксильными группами, то для полного понимания механизма структурирования необходимо учитывать изменение интенсивности всех связей в инфракрасном диапазоне. На рисунке 1 полоса 1673,86 см⁻¹, соответствующая карбонильной связи (C=O) в спектре фурфурола, в спектре композиции ДЦДА-фурфурол отсутствует, что свидетельствует о химическом взаимодействии фурфурола с аминными группами отвердителя дициандиамида.

Согласно литературным данным [13], симметричные и асимметричные колебания фуранового цикла проявляются при частотах 1568, 1490, 1460 и 1384 см⁻¹ (валентные колебания C=C), а при 1019 см⁻¹ (валентные колебания C-O-C) проявляются дышащие колебания фуранового цикла. В спектре фурфурола, представленном на рисунке 1, им соответствуют полосы 1568, 1464, 1393, 1366 и 1020 см⁻¹.

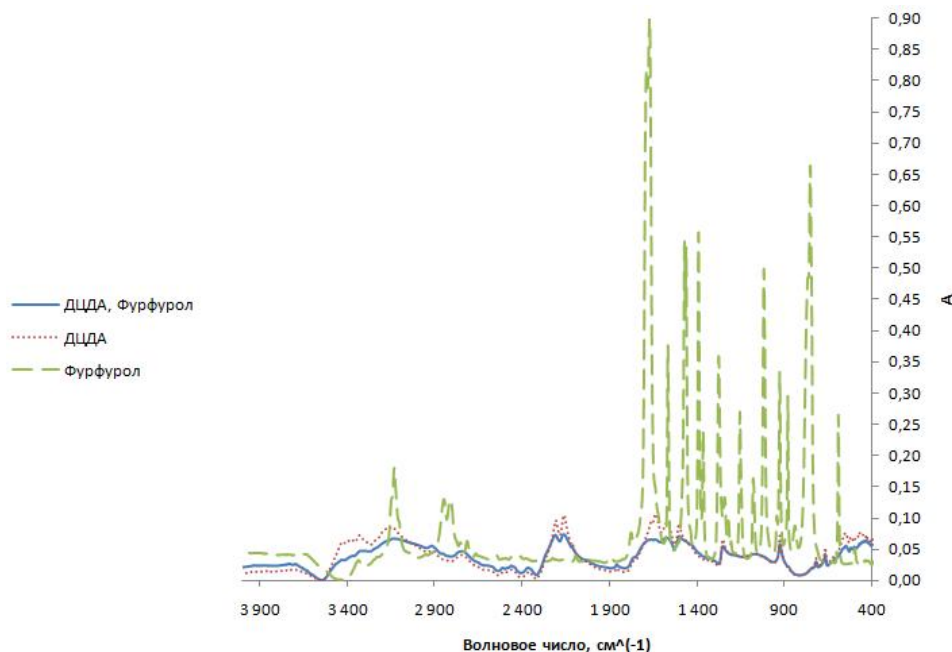


Рис. 1. ИК спектры ДЦДА, фурфуrolа и их смеси

При частоте 3133,59 см⁻¹ полоса, соответствующая фурановому кольцу (валентные колебания С-Н), исчезает при взаимодействии с ДЦДА. То есть происходит реакция с аминами не только по альдегидной группе, но и взаимодействие по фурановой связи. Можно предположить протекание взаимодействия по следующей схеме (рис. 2) с образованием 4,5-диаминоциклопентенона.

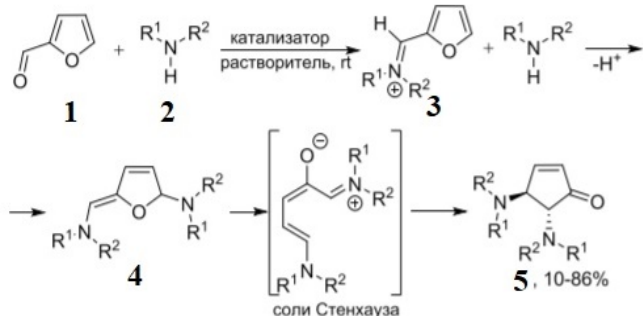


Рис. 2. Реакция взаимодействия фурфуrolа с амином

Реакция основана на генерации иминиевого катиона из-за протонирования соответствующего основания Шиффа, что инициирует домино-реакцию. В начале происходит конденсация фурфуrolа 1 с аминами 2, с последующим раскрытием фуранов 4 в соли Стенхауза и электроциклизация приводят к целевым 4,5-диаминоциклопентенонам 5.

Острые пики около 3426 см⁻¹ и 3385 см⁻¹, приписываемые первичному амину и вторичному амину в ДЦДА, превратились в широкий пик около 3450 см⁻¹, связанный с гидроксильной группой.

Так, фурфуrol, являясь альдегидом, взаимодействует с аминами по схеме, представленной на рисунке 3.

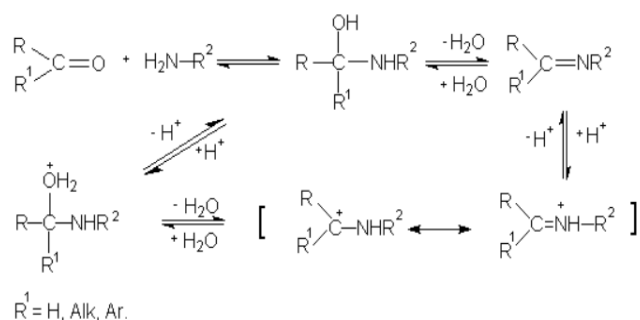


Рис. 3. Взаимодействие альдегида с амином

В соответствии с данной схемой в результате взаимодействия образуется основание Шиффа (имин). Реакция протекает как нуклеофильное присоединение первичного амина по карбонильной группе с последующим элиминированием воды (кислотный катализ) через образование промежуточного имиinium-карбениевого иона [14].

Таким образом, на основании анализа ИК-спектров и имеющихся литературных данных можно сделать заключение о том, что в результате взаимодействия фурфуrolа с ДЦДА протекает реакция присоединения карбонильной группы фурфуrolа с активным водородом первичного и вторичного амина в ДЦДА.

Нитрильная группа (-C≡N) дициандиамида представляла два характерных пика при 2206 см⁻¹ и 2162 см⁻¹, на спектре смеси ДЦДА с фурфуrolом исследование показало уменьшение интенсивности пиков поглощения при 2212 см⁻¹ и 2164 см⁻¹. Подобные изменения могут объясняться реакцией взаимодействия гидроксильной группы основания Шиффа (имина) с нитрильной группой ДЦДА (рис. 4).

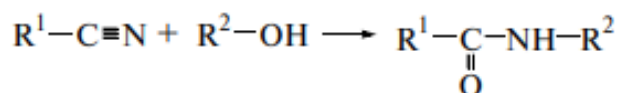


Рис. 4. Реакция взаимодействия соединения, содержащего гидроксильную группу, с нитрилом

Следовательно, образуется амидная структура, которой характерны валентные колебания в области 1630-1690 см⁻¹. В спектре ДЦДА-фурфурола, представленном на рисунке 1, данному колебанию соответствует полоса 1664 см⁻¹. Водород амидов слабо реагирует с эпокси-группами эпоксидных олигомеров, что может служить причиной снижения активности отверждающей системы и ухудшения прочности при сдвиге.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что введение в эпоксидную систему активных разбавителей облегчает процесс совмещения ДЦДА с ЭД-20. Наиболее эффективным разбавителем является фурфурол, при введении которого адгезионная прочность не снижается. На основании полученных ИК-спектров и литературных данных можно предположить, что в процессе взаимодействия ДЦДА с фурфуролом были реализованы две основные реакции. Во-первых, происходит нуклеофильное присоединение первичного амина по карбонильной группе, а затем последовательное протекание реакции между нитрильной группой ДЦДА и образующейся гидроксильной группой с образованием амидной структуры. Побочной стадией являлось раскрытие фуранового кольца в соли Стенхауза.

Список литературы

1. Ершимова Ю.Е. и др. Диглицидиловый эфир фталевой кислоты - активный разбавитель и модификатор эпоксидных смол // Сб. «Получение, свойства и применение пластмасс на основе реакционноспособных олигомеров» - М.: НИИТЭХИМ, 1978. С.26-32.
2. Khalid N. H. A., Hussin M. W., Ismail M., Basar N., Ismail M. A., Lee H.-S., Mohamedet A. Evaluation of effectiveness of methyl methacrylate as retarder additive in polymer concrete // Constr. Build. Mater. 2015. V. 93. P. 449-456. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.06.022>.
3. Yeon K. S., Choi Y. S., Kim K. K., Yeon J. H. Flexural fatigue life analysis of unsaturated polyester-methyl methacrylate polymer concrete // Constr. Build. Mater. 2017. V. 140. P. 336-343. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.116>.
4. Jomier A., Amari K., Bernquist H., Glennstål M., Wasson B. Polycaprolactone as a reactive diluent in 2K PU coatings formulation // Advances in a coating technology conference. 2010. P. 268-270.
5. Huang S., Xiao J., Zhu Y., Qu J. Synthesis and properties of spray-applied high solid content twocomponent polyurethane coatings based on polycaprolactone polyols // Prog. Org. Coat. 2017. V. 106. P. 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.011>.
6. Cui C., Guo X., Han Z., Shi J., Sun Z., Duan S., Liu B., Lin Z. Research and application of solvent-free internal drag reducing epoxy coating for non-corrosive gas transmission service // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Sci. 2019. V. 252. P. 022055. <http://doi.org/10.1088/1755-1315/252/2/022055>.
7. Duong N. T., Hang T. T. X., Nicolay A., Paint Y., Olivier M.-G. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosioninhibitors // Prog. Org. Coat. 2016. V. 101. P. 331-341. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.08.021>.
8. Патент RU № 2010109063/04 17.06.2008.
9. Патент US № 2003/O18606.6 A1 Oct. 2, 2003.
10. Коршак, В.В. Технология пластических масс / В.В. Коршак. - М.: Химия, 1985. 615 с.
11. Патент RU 2003107941/04 25.03.2003/.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Л. Беллами - М.: Книга по Требованию, 2012. 295 с.
13. Физические методы в химии гетероциклических соединений / под. ред. А.Р. Катрицкого. - М.: Химия, 1966. 658 с.
14. Пономарев С.В., Золотарева А.С., Сагинова Л.Г., Теренин В.И. Практикум по органической химии (Методическая разработка II для студентов III курса) Москва, 1999. 40 с.

УДК 544.421.42:536.755

Самосудова О.С., Тиманцев Я.А., Тихонов Н.Н., Кассин А.С., Крамарев Д.В.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РЕЦИКЛИНГА КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Самосудова Ольга Сергеевна – магистрант 2-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; samosudovaolga@yandex.ru;

Тиманцев Ярослав Андреевич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс; yaroslav023@mail.ru;

Тихонов Николай Николаевич – кандидат химических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Кассин Артем Сергеевич – выпускник аспирантуры РХТУ им Д.И Менделеева;

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

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

Крамарев Дмитрий Владимирович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией испытаний полимерного сырья и изделий из пластмасс

Межотраслевой институт переработки пластмасс-НПО «Пластик»

Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом20, строение 10.

В статье рассмотрена актуальность проблемы вторичной переработки поливинилхлоридных изделий, применяемых в строительном производстве. При переработке в производстве образуются отходы, количество которых зависит от способа переработки, вида и состава материала, оборудования. Также большую часть отходов образуется от изделий, которые вышли из потребления или пришли в негодность. Для использования отходов поливинилхлорида в производстве возникает много проблем и трудностей: степень изменения свойств после переработки первичного поливинилхлорида, а также при повторных его переработках и в течение эксплуатации, место и уровень применения и использования таких отходов, применяемое оборудование и его возможности и т.п. В процессе переработки полимеры подвергаются воздействию высоких температур, сдвиговых напряжений и окислению, что приводит к изменению структуры материала, его технологических и эксплуатационных свойств. На изменение структуры материала решающее влияние оказывают термические и термоокислительные процессы. В результате термоокисления ПВХ происходят агрегативные и дезагрегативные процессы – сшивание и деструкция. Для решения этих проблем необходимо найти эффективный и выгодный способ переработки, а также подобрать рецептуру для улучшения свойств.

Ключевые слова: поливинилхлорид, рециклинг, композиции, компоненты, комплекс стабилизатора, отходы.

RESEARCH IN THE FIELD OF RECYCLING OF COMPOSITIONS BASED ON POLYVINYL CHLORIDE

Samosudova O.S.¹, Timantsev Y.A.¹, Tihonov N.N.¹, Kassin A. S.¹ Kramarev D.V.².

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

² Intersectoral Institute of Plastics Processing-NPO "Plastic", Russian Federation

The article considers the relevance of the problem of recycling of polyvinyl chloride products used in construction production. During processing in production, waste is generated, the amount of which depends on the method of processing, the type and composition of the material, equipment. Also, most of the waste is generated from products that have gone out of use or have become unusable. For the use of polyvinyl chloride waste in production, many problems and difficulties arise: the degree of change in properties after processing of primary polyvinyl chloride, as well as during its repeated processing and during operation, the place and level of application and use of such waste, the equipment used and its capabilities, etc. During processing, polymers are exposed to high temperatures, shear stresses and oxidation, which leads to changes in the structure of the material, its technological and operational properties. Thermal and thermo-oxidative processes have a decisive influence on the change in the structure of the material. As a result of thermal oxidation of PVC, aggregative and disaggregative processes occur – crosslinking and destruction. To solve these problems, it is necessary to find an effective and profitable way of processing, as well as to choose a recipe for improving the properties.

Key words: polyvinyl chloride, recycling, chemicals, components, complex stabilizer, waste.

Введение

Поливинилхлорид (далее ПВХ) является одним из ключевых крупнотоннажных полимеров. По данным IHS Markit [1] в 2018 году ПВХ среди остальных базовых полимеров занял второе место по спросу в мире, разделив его с полиэтиленом низкого давления (ПЭНД) – порядка 17%, и уступив лидерство такому полимеру как полипропилен (ПП) – 28%. По данным исследования «Центра Развития» НИУ ВШЭ [2] емкость мирового рынка ПВХ в 2020 году находилась

у отметки в 46 млн тонн, и при этом в минувшем десятилетии средний мировой темп роста спроса на смолу ПВХ составил 3% год. Хотя пандемия вируса COVID-19, начавшаяся в начале 2021 года, оказала сильное негативное влияние на рынок ПВХ и изделий на основе ПВХ, на сегодняшний день в Европе наблюдается значительный дефицит смолы ПВХ, что открывает новые возможности экспорта смолы российского производства на Запад.

В начале 2021 года отечественный рынок ПВХ можно охарактеризовать как крайне нестабильный. С сентября 2020 года цена на суспензионную смолу ПВХ (ПВХ-С) отечественного производства увеличилась (табл. 1) и пробила свой исторический максимум – в апреле 2021 года цена на смолу ПВХ м. С-6359 производства ОАО БСК составляла 120,00 руб/кг, а на смолу ПВХ м. С-70У производства ОАО БСК – 121,30 руб/кг [3]. Из основных тенденций к столь стремительному росту можно выделить такой основной фактор, как формирование цены на

европейском уровне, что обуславливается дефицитом смолы ПВХ на сырьевом рынке и увеличением объёмов экспорта смолы отечественного производства в страны ЕС (только в период с 2017 по 2019 года объём экспорта увеличился на 78%; данные по объёмам в период пандемии уточняются). В связи с этим во избежание потери конкурентоспособности продукции на российском рынке многие переработчики ПВХ стали все чаще задумываться о применении вторичных ПВХ композиций при производстве готовой продукции.

Таблица 1. Динамика изменения цены смолы ПВХ в период с сентября 2020 по апрель 2021

Месяц	Смола ПВХ м. С-6359, ОАО БСК		Смола ПВХ м. С-70У, ОАО БСК	
	Цена с НДС, руб/кг	Изменение цены, %	Цена с НДС, руб/кг	Изменение цены, %
Сентябрь 2020	79,42	+3,91	80,42	+3,86
Октябрь 2020	81,42	+2,52	82,42	+2,49
Ноябрь 2020	84,42	+3,68	85,42	+3,64
Декабрь 2020	93,42	+10,66	94,42	+10,54
Январь 2021	110,22	+17,98	111,22	+17,79
Февраль 2021	112,23	+1,82	113,23	+1,80
Март 2021	114,23	+1,79	115,23	+1,77
Апрель 2021	120,00	+5,05%	121,30	+5,27

Однако, отходы ПВХ в сравнение с остальными термопластами (ПЭНД, ПП, ПЭТФ и иные) обладают меньшими возможностями вторичной переработки ввиду некоторых особенностей: во-первых, ПВХ не может быть переработан в изделие без применения многокомпонентного химического комплекса, как правило, состоящего из термостабилизатора, антиоксиданта, пластификатора (для пластифицированных рецептур), модификатора переработки, внутренних и внешних смазок и иных компонентов, применяемых в зависимости от желаемых конечных физико-механических свойств материала. Здесь трудность вторичной переработки заключается в том, что при проведении процесса может потребоваться дополнительное введение компонентов композиции во избежание термоокислительной деструкции материала. Во-вторых, рецептурный состав изделия из ПВХ заведомо неизвестен, и технолог предприятия, осуществляющего вторичную переработку ПВХ, может лишь догадываться об исходных компонентах и их соотношениях в составе композиции для данного изделия. В данном случае трудность вторичной переработки заключается в том, что при смешении разных композиций ПВХ некоторые отдельные компоненты могут химически взаимодействовать друг с другом, что в конечном итоге может привести к ухудшению свойств материала (помутнение, «выпотевание» пластификатора и т.д.) и ухудшению эксплуатационных характеристик конечного изделия на его основе.

Основными видами отходов на основе ПВХ являются плёнки (пластизоли), отходы кабельной промышленности (оболочка, изоляция и заполнение межжильного пространства кабеля) и как жесткие, так и мягкие профили широкого спектра применения (канализационная труба, оконная рама, дверной уплотнитель и т.д.). На сегодняшний день вторичной переработке подвергаются в основном однородные производственные отходы – производители включают отходы собственного производства в состав композиций. В мире практикуется сбор ПВХ-фракций из состава твердых коммунальных отходов (ТКО), однако в России пока этот сегмент развит достаточно слабо: согласно оценкам Министерства природных ресурсов и экологии, доля переработки отходов поливинилхлорида в РФ находится на текущий момент на уровне 10% [4]. В связи с этим перед переработчиками пластмасс окончательно сформировалась задача по разработке новых подходов вторичной переработки отходов ПВХ.

Экспериментальная часть

Материалы

Объектом исследования в работе являлась композиция непластифицированного ПВХ состава, приведенного в таблице 2.

При подготовке образцов исходные компоненты композиции в соответствии с составом рецептуры были загружены в двухстадийный турбосмеситель, в котором на первой стадии интенсивно перемешивались до достижения температуры 120 °С, а на второй стадии охлаждались до температуры 50 °С. Далее полученная порошковая композиция была

переработана в гранулы на линии грануляции на базе конического двухшнекового экструдера. Исследуемые образцы композиции ПВХ в виде лопаток типа 1В по

ГОСТ 11262 вырубались из листов толщиной $6,5 \pm 0,1$ мм, полученных методом экструзии.

Таблица 2. Состав композиции ПВХ

Название компонента	Содержание, мас.ч.	Назначение
Суспензионный ПВХ, К = 63-65	100,0	Полимер
Микрокальцит 2А	10,0	Наполнитель
Трехосновный сульфат свинца	1,1	Термостабилизатор 1
Двухосновной стеарат свинца	1,0	Термостабилизатор 2
Нейтральный стеарат свинца	0,8	Термостабилизатор 3
Сложный эфир фталевой кислоты	0,2	Внутренняя смазка
Низкомолекулярный ПЭ-воск	0,2	Внешняя смазка

Методы исследования

В исследовании проводилось ускоренное световое старение (далее УСС) в климатической камере «Solarmaster 1500», обеспечивающей имитацию воздействия солнечного излучения в течение необходимого времени в требуемых параметрах и контролируемых пределах в соответствии с ГОСТ 9.708. В качестве источника УФ излучения в приборе используется ксеноновая лампа (по ASTM G153, длина волны 280-300 нм) с плотностью потока энергии ультрафиолетового излучения 300 Вт/м^2 . Температура в камере 50°C . Время экспозиции составило:

- 1 год УСС (192 часа);
- 2 года УСС (384 часа);
- 3 года УСС (576 часов);
- 4 года УСС (768 часов).

Контроль изменения цвета (ΔE) материала после УСС осуществлялся по ГОСТ Р 52662-2006 на спектрофотометре X-RATE Color Master.

Исходный и состаренные образцы испытывались на прочность при растяжении в соответствии с ГОСТ 11262-2017 при скорости растяжения 10 мм/мин на универсальной испытательной машине МИМ-100.

Обсуждение результатов

Для обеспечения приемлемых характеристик изделия, произведенного из вторичной композиции ПВХ, необходимо понимание механизмов деструкции ПВХ, а также влияние добавок и технологических параметров переработки на физико-механические показатели материала. ПВХ композиции, не зависимо от места применения, могут подвергаться различным атмосферным воздействиям, наиболее разрушающим из которых является солнечная радиация.

При поглощении структурой ПВХ энергия солнечного света, а именно энергия ультрафиолетового излучения, имеющего длину волны от 290 до 400 нм, является достаточной для разрыва химических связей полимера, в особенности для химических структур, энергия разрыва связей которых невелика – к ним относятся двойные связи, сопряженные двойные связи и разветвленные структуры [5]. Разрыв химической связи приводит к образованию свободных радикалов, в последующем инициирующих процессы деструкции. Известно, что со временем композиции ПВХ желтеют, а затем выцветают, следовательно, по цвету поверхности

образца можно судить о степени деструкции материала.

Данные исследования изменения цветности композиции ПВХ от времени УСС и дозы поглощенной энергии, полученной образцами, приведены в таблице 3.

Таблица 3. Изменение цветности композиции ПВХ

Время УСС, ч	Поглощенная доза, Дж/м ²	L, %	a	b	ΔE
0	0	74,80	-2,65	8,01	-
192	$2 \cdot 10^8$	70,85	0,97	15,21	8,97
384	$4 \cdot 10^8$	68,74	1,61	17,68	12,18
576	$6 \cdot 10^8$	65,96	3,68	19,55	15,85
768	$8 \cdot 10^8$	60,16	4,90	20,44	20,63

Примечание: по ГОСТ Р 52662-2006 показатель «L» – светлота (в диапазоне от 0 до 100%), отображает коэффициент спектрального отражения; по оси «a» измеряется красный-зеленый оттенок (в диапазоне от -120 до +120); по оси «b» – желтый-синий оттенок (в диапазоне от -120 до +120).

В колориметрии показатель «b» характеризует желтизну поверхности образца – чем больше показатель «b», тем более желтый оттенок имеет исследуемая поверхность. Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что процесс деструкции ПВХ напрямую связан с изменением оттенка цвета исследуемого образца. Изменение цвета объясняется образованием последовательных двойных углерод-углеродных связей: при воздействии ультрафиолетового излучения в химической структуре ПВХ протекает реакция дегидрохлорирования (рис. 1), что приводит к образованию сопряженных связей в полимерной цепи [5].

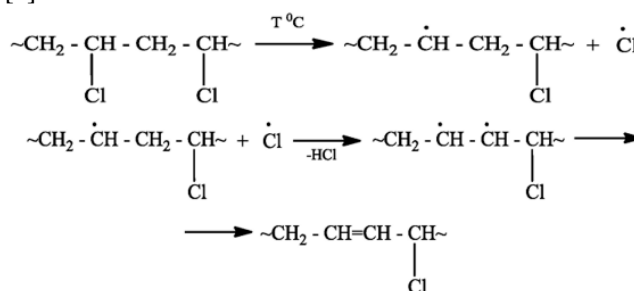


Рис. 1. Реакция образования сопряженных двойных связей в структуре ПВХ

Примечательно, что наибольшее пожелтение образца наблюдается в первый год старения и далее, по мере проведения эксперимента, замедляется, что отчетливо видно на графике зависимости разницы светового отличия индекса желтизны в состаренных $i+1$ образцов от предыдущего i -того образца (db) от времени экспозиции (рис. 2).

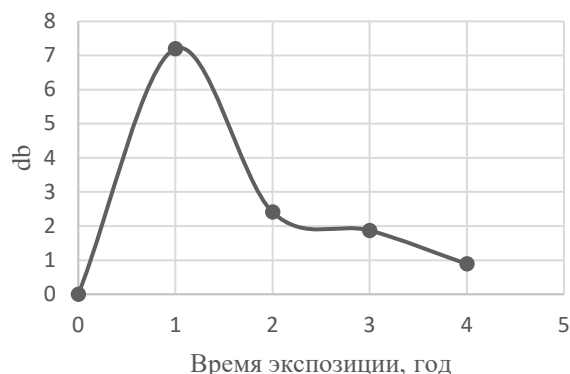


Рис. 2. График зависимости разницы светового отличия индекса желтизны образцов db от времени экспозиции

Следовательно, в первый год эксплуатации в структуре полимерной цепи ПВХ образуется наибольшее количество последовательных двойных сопряженных связей и изделие подвергается наибольшему разрушению. Заметное замедление изменения индекса желтизны при выдержке образцов в камере УСС более года можно объяснить, во-первых, уменьшением по времени количества лабильных атомов углерода в цепи ПВХ, во-вторых, присоединением свободных радикалов и продуктов окисления к образованным сопряженным двойным углерод-углеродным связям, сопровождающееся разрывом последних.

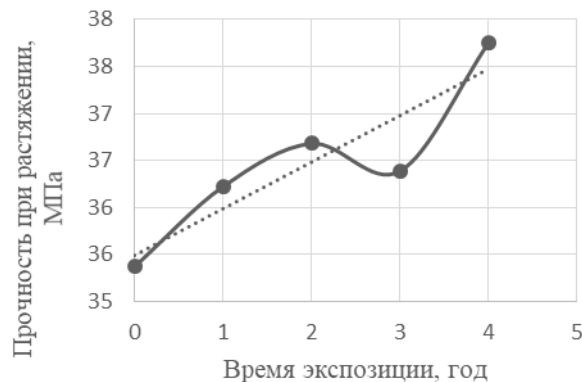
Механическое исследование на растяжение состаренных образцов подтверждает экспериментальные данные исследования цветности образцов.

Небольшое (менее 10%) увеличение в прочности при разрыве (рис. 3а) в основном происходит благодаря физическому старению ПВХ, а именно молекулярной релаксации и уплотнению макромолекул полимера [6]. Однако, из-за возникновения микротрещин в составе материала и деления полимерных цепей в результате реакций термоокислительной деструкции изделие со временем становится хрупким, что ведет к снижению относительного удлинения при разрыве (рис. 3б).

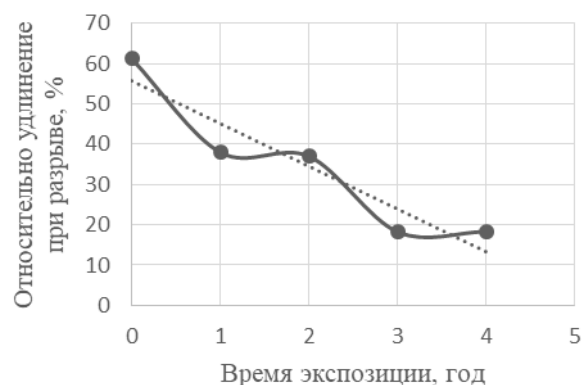
Заключение

В ходе проведения исследования был описан механизм деструкции первичной композиции ПВХ при воздействии ультрафиолетового излучения. Был получен индекс желтизны образца, который зависит от степени деструкции полимерного материала. Полученные данные в ходе исследования цветового различия образцов в зависимости от времени старения

подтверждаются измеренными физико-механическими свойствами анализируемых образцов.



а



б

Рис. 3. Испытание на растяжение: а) график зависимости прочности при растяжении от времени экспозиции и б) график зависимости относительного удлинения при разрыве от времени экспозиции

Список литературы

1. Global Plastics and Polymers [Электронный ресурс] // IHS Markit: официальный сайт компании. URL: <https://ihsmarkit.com/products/chemical-market-plastics-polymers-global.html> (дата обращения 20 марта 2021 года).
2. Волкова А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров. 2020. М.: НИИ ВШЭ. Центр развития. 74 с.
3. Волкова А.В. Рынок утилизации отходов. 2018. М.: НИИ ВШЭ, Центр развития, 87 с.
4. Поливинилхлорид суспензионный [Электронный ресурс] // ТД Башхим: официальный сайт компании. URL: <http://www.td-bkh.ru/products/36> (дата обращения 14 апреля 2021 года).
5. Уилки Ч., Саммерс Дж., Дэниэлс Ч. Поливинилхлорид. Справочник. – СПб: ЦОП Профессия, 2016. 728 с.
6. Rabinovitch, E.B., Summers, J.W., Northcott, W.E. Changes in properties of rigid PVC during weathering// Journal of Vinyl and Additive Technology. 15(4). p. 214-218.

УДК 66.099

Шишкинская В.А., Кеймах М.Д., Кравченко Т.П., Пиминова К.С., Аскадский А.А.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭПОКСИИЗОЦИАНУРАТОВ, НАПОЛНЕННЫХ СТЕКЛО- И УГЛЕТКАНЬЮ

Шишкинская Вероника Александровна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; dia-diaa@bk.ru.

Кеймах Маргарита Дмитриевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН;

Кравченко Татьяна Петровна – кандидат технических наук, главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

Пиминова Ксения Сергеевна – младший научный сотрудник АО ГНИИХТЭОС;

Аскадский Андрей Александрович – доктор химических наук, заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН.

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

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

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»,

Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28.

ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии

элементоорганических соединений»,

Россия, Москва, 105118, шоссе Энтузиастов, д. 38

В работе представлены результаты исследований полиэпоксиизоциануратных полимеров, наполненных стекло- и углетканью. Изучены термические и механические свойства получаемых композитов.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеткань, стеклоткань, полиэпоксиизоцианураты.

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF POLYMER SYSTEMS BASED ON POLYEPOXYISOCYANURATES FILLED WITH GLASS AND CARBON FIBER

Shishkinskaya V.A.¹, Keimakh M.A.², Kravchenko T.P.¹, Piminova K.S.³, Askadsky A.A.²

¹ D. I. Mendeleev Russian University of chemical technology, Moscow, Russian Federation

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

³ State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, Russian Federation

The paper presents the results of studies of polyepoxyisocyanurate polymers filled with glass and carbon fiber. The thermal and mechanical properties of the resulting composites are studied.

Key words: composite materials, carbon fiber, fiberglass, polyepoxyisocyanurates.

Введение

В настоящее время полимерные композиционные материалы представляют один из наиболее перспективных типов конструкционных материалов. Можно выделить несколько основных классов композитов, наполненных углеродными и стеклянными тканями [1]. В работах [2,3] описаны свойства таких материалов и показано, что в структуре полимерных матриц на основе тканых наполнителей наблюдаются существенные различия при детальном анализе конкретного композиционного материала. Механические и термические свойства полимерных композитов на основе полиэпоксиизоциануратных систем, наполненных угле- и стеклотканями, имеют ряд специфических особенностей, которые рассмотрены в данной работе.

Экспериментальная часть

В качестве полимерного связующего использовали полиэпоксиизоцианурат (ПЭИЦ) [4], полученный на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20, полифурита М 2000, 2,4-толуилеңдиизоцианата и диметилбензиламина, используемого в качестве катализатора. В качестве наполнителей использованы углеродная и стеклянная ткани марок УВИС-Т-22Р и Style 120 E-Glass, соответственно. Оптимальное соотношение используемых наполнителей в композиционном материале подобрано экспериментальным путем. Образцы ПЭИЦ-СТ (наполнение стеклотканью) и ПЭИЦ-УГЛ (наполнение углетканью) получены по схеме, представленной на рисунке 1, через стадии пропитки, сборки, отверждения препрегов и термического прессформования при температурах 25-130°C и удельном давлении 4,3 МПа.

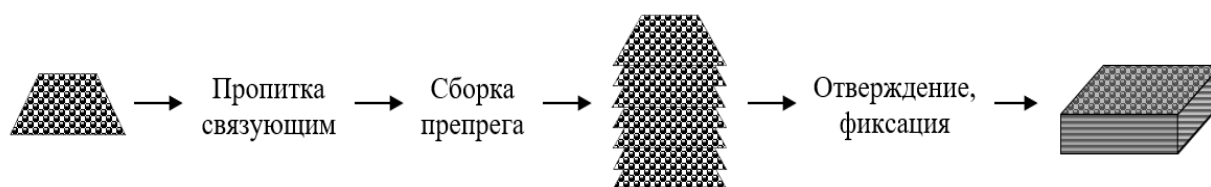


Рис. 1. Схема получения образцов композитов ПЭИЦ-СТ и ПЭИЦ-УГЛ

Механические испытания на сжатие проводили на приборе «Дубова-Регеля» на образцах в форме параллелепипеда с размерами $4 \times 4 \times 6$ мм при скорости деформации 0,187 мм/мин. Ударную вязкость и прочность при изгибе определяли на приборе «Динстат» на образцах прямоугольного сечения 10×5 мм длиной 150 мм. Термомеханический анализ проведен на приборе «Q400 Instrument» при нагрузке 1 Н и нагреве со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур $25-400^\circ\text{C}$. Термогравиметрический анализ проведен на воздухе в диапазоне температур $25-1000^\circ\text{C}$ при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на дериватографе «Derigatograph-C».

Обсуждение результатов

На рисунке 2 представлена зависимость ударной вязкости (A , кДж/м²) от процентного содержания наполнителя. Как видно, величина A для образцов ПЭИЦ-СТ и ПЭИЦ-УГЛ выше, чем у образца ПЭИЦ в 2,5 и 2,2 раза, соответственно. При испытании прочности при изгибе (σ) получен аналогичный вид зависимости, где значения показателя σ изменяются в интервале $96 \div 112$ МПа. По полученным результатам испытаний на ударную вязкость и прочность при изгибе можно сделать вывод, что введение выбранных наполнителей является эффективным и способствует значительному улучшению механических характеристик образцов композитов.

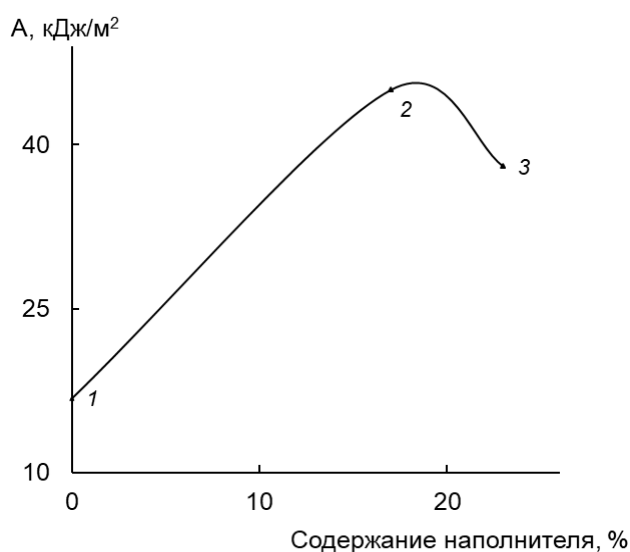


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости от содержания наполнителя: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-СТ, 3 – образец ПЭИЦ-УГЛ

Как известно [1,5], количество наполнителя в полимерной системе может существенно отражаться на свойствах композиционного материала. Как видно из рисунка 3, используемые наполнители влияют на увеличение практически в 1,5 раза модуля упругости при сжатии материала ($E_{сж}$, МПа).

На представленной на рисунке 4 зависимости модуля упругости при сжатии от температуры видно, что, значения $E_{сж}$ при начальной температуре измерения 20°C для образцов композитов увеличивается в 1,5 раза по сравнению с значением образца связующего. При дальнейшем повышении температуры испытания до 105°C значения $E_{сж}$ плавно снижаются для наполненных образцов (кривые 2 и 3). Иная картина наблюдается для образца связующего (кривая 1). Снижение $E_{сж}$ в интервале $20-50^\circ\text{C}$ незначительно, однако, при дальнейшем нагревании происходит более резкий спад его значений вплоть до 230 МПа. Наблюдаемое снижение величины $E_{сж}$ образца связующего по сравнению с образцами композитов, происходит более чем в 6 раз.

При испытаниях твердости по Бринеллю (H_B , МПа) полученных образцов показано, что значения H_B значительно увеличиваются от 40 до 64 МПа в следующем ряду: ПЭИЦ, ПЭИЦ-СТ, ПЭИЦ-УГЛ. Увеличение значения H_B соотносится со значениями модуля упругости данных композитов.

Как видно из рисунка 5, температура начала разложения для всех полученных образцов составляет $\sim 300^\circ\text{C}$, при этом разложение проходит практически на 100%. В той же области температур на ТМА-кривых, представленных на рисунке 6, наблюдается значительный рост деформации для всех исследуемых образцов.

Отметим, что образец ПЭИЦ-УГЛ обладает большей термической устойчивостью на воздухе: температура окончания деструктивных процессов находится в области 900°C . Для образцов ПЭИЦ и ПЭИЦ-СТ температура окончания деструктивных процессов лежит в области $720-750^\circ\text{C}$.

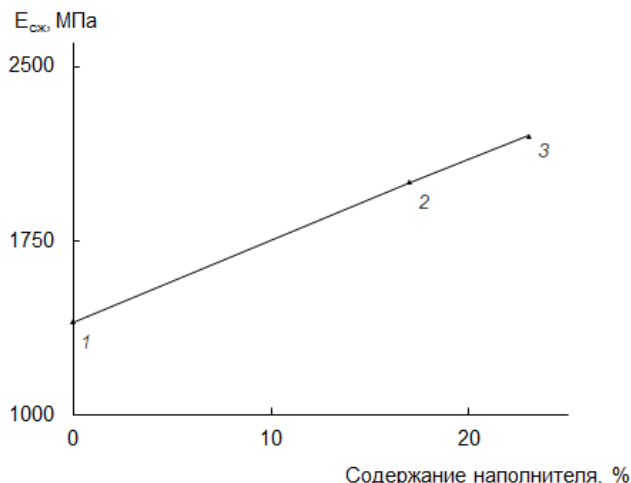


Рис. 3. Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания наполнителя: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-СТ, 3 – образец ПЭИЦ-УГЛ

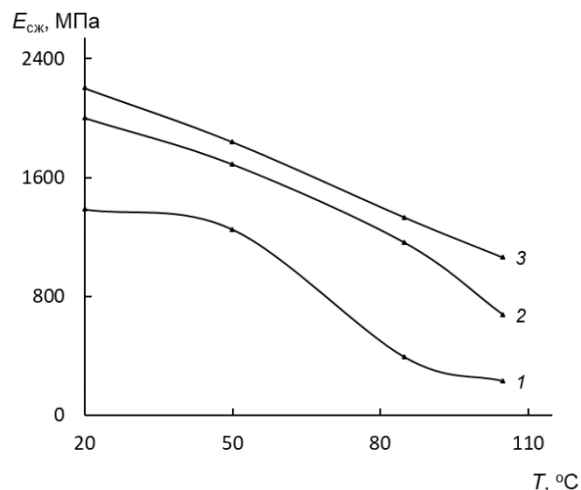


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при сжатии от температуры: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-СТ, 3 – образец ПЭИЦ-УГЛ

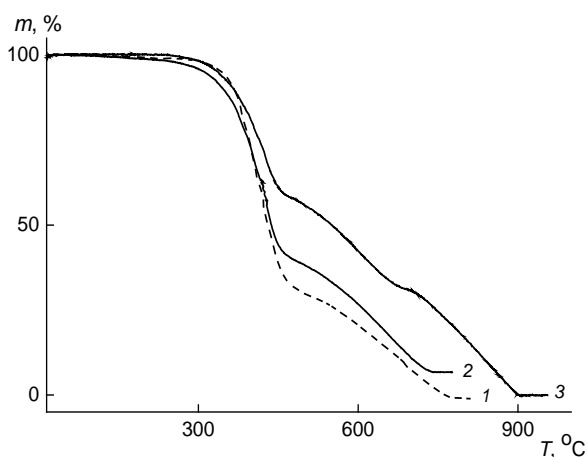


Рис. 5. ТГА-кривые, полученные при скорости нагрева 10°С/мин: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-СТ, 3 – образец ПЭИЦ-УГЛ

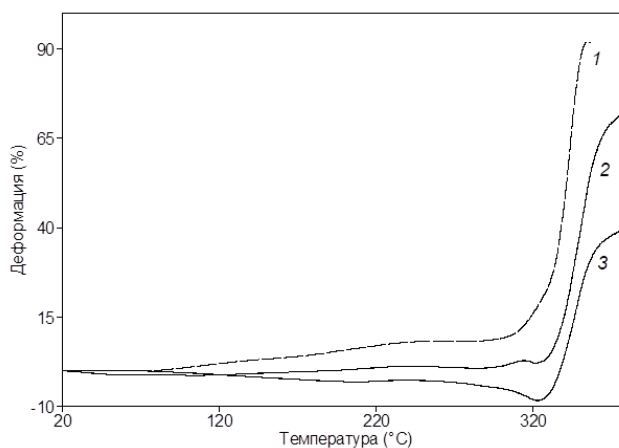


Рис. 6. ТМА-кривые, полученные при скорости нагрева 1°С/мин: 1 – образец ПЭИЦ, 2 – образец ПЭИЦ-СТ, 3 – образец ПЭИЦ-УГЛ

На основании полученных в работе данных можно сделать вывод, что образцы, наполненные угле- и стеклотканью при оптимальном содержании наполнителя, демонстрируют значительное увеличение механических свойств по сравнению с исходным связующим. В работе показано, что модуль упругости композиционных материалов увеличиваются практически в 1,5 раза, это же можно отметить по показаниям значений твердости по Бринеллю. Использование выбранных наполнителей приводит к увеличению ударной вязкости композитов практически в 2,5 раза.

Список литературы

1. Кербер М.Л. и др., Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (5-е издание, исправленное и дополненное) / Под ред. А.А. Берлина. СПб: Изд. Профессия, 2018. 640 с.
2. Лучкина Л.В. Аскадский А.А., Афоничева О.В. Синтез, структура и свойства армированных

полимерных материалов на основе полиуретанизоциануратов // Высокомолек. соед. Б, 2006. Т. 48. №9. С. 1725-1729.

3. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Афанасьев Е.С., Петунова М.Д. Градиентные полимерные материалы. – М.: Обзорный журнал по химии, 2012. Т. 2. № 2. С. 1-50.

4. Патент РФ № 2009128491/05, 27.01.2011. Способ получения сетчатых полиуретанизоциануратов с заданным модулем упругости.

5. Лучкина Л. В. Синтез, структура и свойства полиизоциануратных и полиуретанизоциануратных градиентных полимерных материалов: дис. ... докт. хим. наук. М., 2006. 384 с.

Технология органических веществ

УДК 665.

Воропаев П.А., Золотарева М.С., Штепа О.И., Луганский А.И.

ГИДРОКОНВЕРСИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В БИОТОПЛИВНЫЕ ФРАКЦИИ

Воропаев Павел Алексеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры основного органического и нефтехимического синтеза; paulusv@bk.ru.

Золотарева Мария Сергеевна – аспирант кафедры основного органического и нефтехимического синтеза

Штепа Ольга Ивановна – магистр 2-го года обучения кафедры основного органического и нефтехимического синтеза.

Луганский Артур Игоревич – кандидат технических наук, ассистент основного органического и нефтехимического синтеза;

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

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

В данной статье рассмотрен процесс получения биокеросина из жирных кислот кокосового масла методом гидроконверсии с использованием ряда промышленных катализаторов гидроочистки. Было изучено влияние парциального давления водорода и степени дисперсности катализатора на параметр конверсии жирных кислот. Ключевые слова: гидрирование, биотопливо, катализатор, биокеросин, водород, жирные кислоты, деоксигенация

HYDROCONVERSION OF FATTY ACIDS INTO BIOFUEL FRACTIONSVoropaev P.A.¹, Zolotareva M.S.¹, Shtepa O.I.¹, Luganskiy A.I.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article describes the process of hydroconversion of coconut oil fatty acids into bio-kerosene using a number of industrial hydrotreating catalysts. The influence of the partial pressure of hydrogen and the degree of dispersion of the catalyst on the conversion parameter of fatty acids was also studied in this research work.

Key words: hydrogenation, biofuels, catalyst, bio-kerosene, hydrogen, fatty acids, deoxygenation

Введение

В настоящее время сфера энергетики претерпевает серьезные изменения в связи с усилением мониторинга за экологической обстановкой в мире [1]. Постепенная замена традиционных углеводородных ресурсов экологически чистыми синтетическими аналогами, в частности биотопливом, всерьез рассматривается как одно из наиболее перспективных направлений развития в ближайшее несколько десятков лет.

За последние годы учеными проведено и опубликовано множество работ по данной тематике [2-4]. Предметом изучения становились как теоретические варианты проведения процессов, включающие изучение механизмов протекания реакций, так и подбор их переменных – катализаторов, условий проведения процесса, сырья. Перспективной и широко обсуждаемой в научной литературе темой является реакция деоксигенации жирных кислот, подразумевающая под собой отщепление кислорода карбоксильной группы исходной жирной кислоты [5].

Данная работа продолжает цикл исследований в этом направлении. Ее целью является изучение процесса получения биокеросина гидроконверсией растительного сырья с использованием промышленных катализаторов гидроочистки последующим анализом их эффективности. Основными задачами анализа стало изучение влияния степени дисперсности промышленного катализатора, а также парциального давления водорода на параметр конверсии жирных кислот.

Экспериментальная часть

В ходе работ были исследованы оптимальные условия процесса гидроконверсии жирных кислот кокосового масла (Таблица 1) в биотопливные фракции (биокеросин) с использованием двух промышленных катализаторов гидроочистки $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}(14.38\%)-\text{Mo}(3.93\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ для получения углеводородов топливного состава $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$. В качестве растворителя применялся н-гексадекан (цетан).

Таблица 1. Состав жирных кислот кокосового масла

Кислота	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C _{18/0+1}	C _{18/2}	C _{18/3}
Содержание, %масс	7.6	6.2	48.7	18.8	9.5	8.6	0.5	0.06

Исходную смесь состава 30 г. жирных кислот, 70 г. растворителя и 1 г. катализатора загружали в периодический реактор автоклавного типа 4568НТ. Предварительно продували реакционную зону азотом в течение 5 минут, а после водородом в течение 3 минут для удаления остатков азота. Затем включали перемешивание и нагревали реакционную смесь до

температуры 330 °С. После этого в реактор подавали водород с заранее заданным давлением. Весь процесс проводился при постоянной температуре в 330 °С, скорости перемешивания 500 об/мин, парциальном давлении водорода (20 - 50 атм.) и различной степени диспергирования катализатора. Время проведения синтеза составило 3 часа. По завершении синтеза,

отключали нагрев в аппарате, постепенно охлаждали полученную реакционную смесь и выделяли ее из реактора.

Степень превращения жирных кислот определяли потенциометрическим титрованием отобранных аликвот реакционной смеси на автоматическом титраторе модели «Аквилон» АТП-02. В качестве титранта использовали свежеприготовленный водный раствор гидроксида калия различной концентрации. Полученное значение кислотного числа сравнивали с экспериментально найденным при 100% конверсии (КЧ = 71.4), после чего определяли итоговую степень превращения жирных кислот.

По полученным в ходе эксперимента данным были построены графики зависимости конверсии жирных

кислот от парциального давления водорода для двух различных катализаторов (рис. 1). Таким образом, наилучший результат оказался достигнут при 40 атм. для мелкодисперсного $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора. Тем не менее, несмотря на лучший показатель конверсии, следует отметить, что подбор условий процесса играет существенную роль для использования данного катализатора гидроочистки. По сравнению со вторым Co-Mo катализатором, он эффективен на диапазоне высоких давлений в 30-45 атм. До этих диапазонов, начиная с 20 атм, лучшую активность проявлял именно $\text{Co}(14.38\%)-\text{Mo}(3.93\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$.

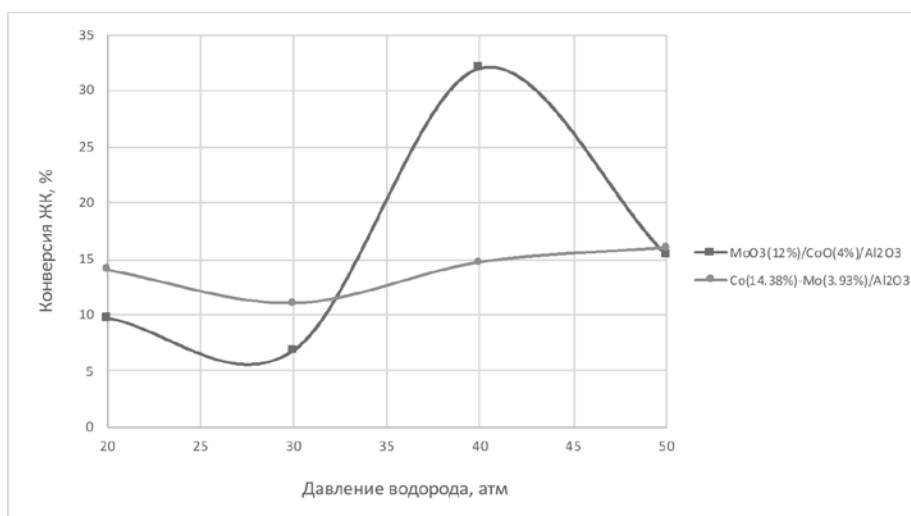


Рис.1. График зависимости конверсии жирных кислот от парциального давления водорода для двух катализаторов гидроочистки

На полученных нами зависимостях наблюдаются экстремумы функции, дальнейшее исследование которых позволит нам лучше понимать механизм процесса гидроконверсии жирных кислот. Так как на данном этапе анализа реакции деоксигенации невозможно полноценно представить точный механизм процесса ввиду отсутствия всех необходимых данных о продуктах реакции, нами выдвинута общая гипотеза для случая мелкодисперсного $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, основанная на результатах серий по конверсии и литературных данных о реакции деоксигенации [6].

Так, на начальном этапе, на поверхности катализатора (его активных центрах) происходит адсорбция реагирующих компонентов – водорода и жирных кислот кокосового масла. При низких давлениях водорода (20 атм.) степень заполнения поверхности катализатора не велика. Хемосорбированные молекулы водорода взаимодействуют с молекулами жирных кислот, в результате чего образуются ряд продуктов реакции, мигрирующие с поверхности катализатора.

При повышении давления водорода до 30 атм и проведении процесса в данных условиях, большие количества газа тратятся на насыщение непереломных связей в кислотах. Оставшийся водород также адсорбируется на поверхности, взаимодействует с

жирными кислотами с образованием продуктов деоксигенации, в том числе воды и CO . Образованные молекулы CO попадают на катализатор, адсорбируются на поверхности, не давая возможности водороду и жирным кислотам должным образом взаимодействовать с образованием алканов.

Дальнейший рост парциального давления до 40 атм. способствует тому, что избыточные молекулы водорода взаимодействуют с CO с образованием метана и воды. Последняя, в свою очередь, способна к обратимому взаимодействию с остатками CO , регенерируя водород и образуя углекислый газ. В результате, молекулы водорода вновь взаимодействуют с жирными кислотами с образованием ряда различных продуктов деоксигенации.

Участок же от 50 атм и выше ознаменован значительными количествами воды в составе реакционной смеси. Она тормозит превращение кислоты и увеличивает долю CO_2 . В результате конверсия жирных кислот постепенно снижается.

Эта гипотеза будет проверена при наличии основных данных о процессе деоксигенации, таких как состав конечной реакционной смеси, промежуточный скрининг веществ в реакторе при отборе проб и так далее.

Помимо этого, было также исследовано влияние степени диспергирования $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора на параметр конверсии жирных кислот на

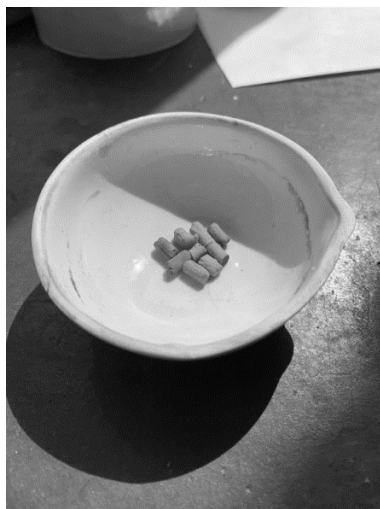


Рис.2. Обычный катализатор - $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

участке давлений от 30 до 40 атм. Для эксперимента были использованы обычный и мелкодисперсный катализаторы (см. рис. 2 и рис. 3).



Рис.3. Мелкодисперсный катализатор - $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$

Было обнаружено, что при 30 атм. конверсия жирных кислот для мелкодисперсного катализатора (6.8%) оказалась в два раза меньше, нежели чем в опытах с обычным катализатором (13.2%). Увеличение же давление до 40 атм. показало противоположную картину – конверсия жирных кислот для мелкодисперсного катализатора оказалась выше почти в два раза (32.1% и 18% для обычного, соответственно).

Полученные результаты подлежат дальнейшему исследованию с целью установления более точной зависимости влияния дисперсности на конверсию, подтверждения или опровержения гипотезы о механизме протекания процесса, однако уже сейчас можно сделать вывод о том, что существенную роль среди остальных параметров в процессе гидроконверсии играет именно выбор давления водорода.

Заключение

В ходе работ были проведены скрининги двух промышленных кобальт-молибденовых катализаторов гидроочистки - $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co}(14.38\%)-\text{Mo}(3.93\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$. Результаты исследований показали, что наиболее полная конверсия жирных кислот, составляющая 32,1%, достигается при использовании мелко диспергированного катализатора $\text{MoO}_3(12\%)/\text{CoO}(4\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$, а также проведении процесса с парциальным давлением водорода 40 атм. При этом было обнаружено, что степень диспергирования катализатора также оказывает влияние на параметр конверсии, которое подлежит дальнейшему исследованию.

Таким образом, наиболее значимым параметром процесса деоксигенации жирных кислот в УДК 547.262: 547.292: 547.1-326

углеводороды топливного состава является именно влияние давления водорода, что было подтверждено экспериментально. Этот параметр наибольшим образом влиял на параметр конверсии жирных кислот. По полученным данным была сделана гипотеза протекания механизма деоксигенации.

Будущий план работ включает в себя тестирование нового катализатора деоксигенации уже с другими активными металлами, анализ влияния температуры на конверсию жирных кислот, подтверждение или опровержение гипотезы о механизме реакции.

Список литературы

1. Gaeva T.N. et al. Development of Technologies and Prospects for the Introduction of Aviation Biofuels // Biotekhnologiya. 2020. Vol. 36, № 5. P. 13–30.
2. Palanisamy S., Gevert B.S. Hydroprocessing of fatty acid methyl ester containing resin acids blended with gas oil // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2014. Vol. 126. P. 435–440.
3. Ameen M. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of triglycerides: An approach to clean diesel fuel production // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 80, № May 2016. P. 1072–1088.
4. Stepacheva A.A. et al. Catalytic hydrodeoxygenation of fatty acids for biodiesel production // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2016. Vol. 11, № 2. P. 125–132.
5. Hermida L., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. Deoxygenation of fatty acid to produce diesel-like hydrocarbons: A review of process conditions, reaction kinetics and mechanism // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier, 2015. Vol. 42. P. 1223–1233.
6. Подошлелова Т.А., Каталитическая деоксигенация стеариновой кислоты в углеводороды: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04.- М., 2013.

Гривин А.В., Золотарев Е.С., Медведев В.В., Дубровский В.С., Козловский И.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОДНОСТАДИЙНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА НА КАТАЛИЗАТОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ

Гривин Антон Владиславович, студент 1 курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов; e-mail: a.angr@ya.ru;

Золотарев Егор Сергеевич, студент 2 курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

Медведев Владислав Вячеславович, студент 4 курса бакалавриата факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

Дубровский Виталий Сергеевич, студент 4-го курса аспирантуры кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Козловский Иван Анатольевич, к.х.н., доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия.

В данной статье рассматривается эффективность катализатора низкотемпературной конверсии в процессе одностадийной конверсии этанола в этилацетат. Показаны показатели процесса при различных условиях его проведения.

Ключевые слова: этанол, этилацетат, гетерогенный катализ

RESEARCH OF THE PROCESS OF ONE-STAGE PRODUCTION OF ETHYLACETATE FROM ETHANOL ON A LOW TEMPERATURE CONVERSION CATALYST

Grivin Anton Vladislavovich, Zolotarev Egor Sergeevich, Medvedev Vladislav Viacheslavovich, Dubrovskiy Vitaliy Sergeevich, Kozlovskiy Ivan Anatol'evich

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

This article discusses the effectiveness of the low temperature catalyst in the single-stage conversion of ethanol to ethyl acetate. The process indicators are shown under various conditions of its implementation.

Keywords: ethanol, ethyl acetate, heterogeneous catalysis

Введение

Этилацетат – умеренно полярный растворитель с летучими, нетоксичными и негигроскопичными свойствами, которые делают его желательным продуктом на мировом рынке. Обычно он используется в качестве растворителя или разбавителя и может быть найден в нескольких потребительских товарах, таких как жидкость для снятия лака, краски, клеи, вина, кофе и чай. Текущие мировые продажи этилацетата превышают 4 млрд долларов/год и растут быстрее, чем мировой ВВП. По состоянию на 2016 год мировой спрос на этот продукт составлял 3,7 млн тонн. На рынке этилацетата существует некоторая избыточная мощность, которая сосредоточена в Азиатско-Тихоокеанском регионе. Текущий отраслевой стандарт производства этилацетата основан на классическом методе этерификации Фишера. Первый компонент этого процесса представляет собой разновидность или комбинацию синтетического и ферментированного этанола, а другой – синтетическая уксусная кислота, полученная из монооксида углерода и метанола. В настоящее время стандартный производственный процесс не считается устойчивым. Реакция этерификации Фишера протекает в реакторе, и ее продукты разделяются перегонкой. Существующей проблемой является тройной азеотроп, который существует между этанолом, этилацетатом и водой.

Чтобы соответствовать рыночным стандартам, конечный продукт этилацетата должен соответствовать спецификации чистоты 99,8%.

Разработка новых методов дегидрирующего сочетания является одним из главных направлений в современном органическом синтезе. Как правило, это реакции, в которых две разные молекулы соединяются с образованием новой связи с отщеплением по атому водорода от каждой из них. Общая схема процесса представлена на рисунке 1.

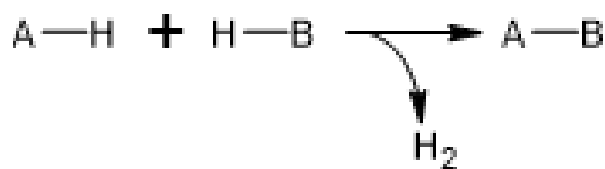


Рисунок 1 – Схема дегидрирующего сочетания

Из литературных данных известно, что данные реакции хорошо протекают в присутствии различных металлических катализаторов, таких как Cu, Fe и Pd, также есть некоторые примеры, которые функционируют без использования металлического катализатора.

В реакциях C-O дегидрирующего сочетания используются разнообразные C-реагенты: содержащие направляющие функциональные группы (амидную, гетероароматическую, оксимную и др.) и

соединения с активированными С-Н связями (альдегиды, спирты, кетоны, простые эфиры, амины, амиды). Существует большое количество реакций, в которых под действием каталитических систем на основе меди альдегиды вступают в окислительное С-О сочетание со спиртами, при этом образуются сложные эфиры. Вместо альдегидов иногда используются первичные спирты. Обычно предполагается, что они в условиях реакции дегидрируются до альдегидов, и затем вступают в реакцию С-О сочетания. Схема процесса представлена на рисунке 2.

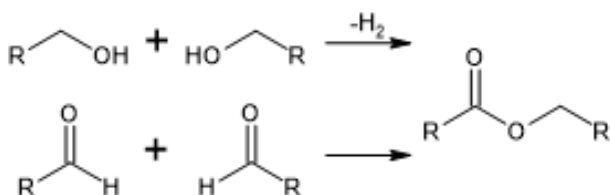


Рисунок 2 – Образование сложных эфиров дегидрирующим сочетанием спиртов и альдегидов

Данный способ получения сложных эфиров также нашел свое применение при получении этилацетата каталитической конверсией этанола. Анализ литературных источников показал, что для проведения данного процесса можно использовать огромное множество каталитических систем. Среди них можно выделить три основные группы [1-8]:

- медно-оксидные каталитические системы, содержащие также в своем составе оксиды циркония, хрома (III), алюминия и других металлов;
- металлокомплексные каталитические системы на основе таких металлов, как железо, рутений, родий, осмий, марганец и иридий;
- сульфидные катализаторы таких металлов, как вольфрама, хрома, молибдена.

Наиболее часто используются медно-оксидные катализаторы, среди которых промышленный НТК-4, содержащий в своем составе более 50% оксида меди

(II), по 10-15% оксидов хрома (III) и цинка и около 20% оксида алюминия.

Экспериментальная часть

Каталитические испытания низкотемпературного катализатора НТК-4 проводили в вертикальном трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора, оборудованном термопарой, позволяющей измерять температуру внутри каталитического слоя.

Взвешенное количество катализатора загружали в реактор и перед каталитическими испытаниями подвергали предварительной обработке потоком водорода (1л/ч*г.кат) в течение 2,5 ч при 300°C с целью перевести оксид меди, присутствующий в составе катализатора в металлическую форму. Исследования катализатора проводили при температуре 230°C и 270°C и атмосферном давлении. Подачу реагента (этанола) осуществляли с помощью шприцевого насоса. При попадании этанола в верхнюю часть реактора он испарялся в зоне предварительного нагрева, заполненной инертным материалом (керамическая насадка), и смешивался с потоком газа-носителя (азот или водород). На выходе из реактора газообразная реакционная смесь попадала в спиральный холодильник с оборотной водой для охлаждения и конденсации. В ходе каждого опыта через определенные промежутки времени производили отбор проб жидкого конденсата, собираемого в приемнике, которые затем анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с внешним стандартом (гексанол-1).

Внешний вид катализатора НТК-4: таблетки цилиндрической формы черного цвета, с диаметром около 6,0±0,5 мм и высотой 4,0±0,5 мм.

Оценку влияния времени контакта на эффективность катализатора проводили по величине конверсии этанола (X_{EtOH}) и селективности образования уксусной кислоты ($S_{УК}$), этилацетата ($S_{ЭА}$), ацетальдегида ($S_{АА}$) и бутанола-1 ($S_{Б1}$).

Серия проведенных опытов по времени контакта при температурах 230°C и 270°C приведена в таблице 1.

Таблица 1. Оценка влияния времени контакта на интенсивность протекания процесса

Время контакта, г·с/мл	t, °C	X_{EtOH} , %	Селективность, %				Потери, %	Газ-носитель
			$S_{УК}$	$S_{ЭА}$	$S_{АА}$	$S_{Б1}$		
4	230	44,3	0,8	15,4	19,4	15,1	25	азот (46% об.)
5		51,4	0,6	13	13	14,2	21,3	
6		53,1	0,7	16,2	13	15,6	17,4	
7		54,4	0,7	11,3	12,5	14,4	19,6	
9		55,1	0,7	13,5	10,9	15,9	20,9	
2	270	55,4	0,8	8,8	17,8	19,5	16,2	
3		55,7	1,1	13,7	17,7	20,9	12,6	
3		53,2	0,9	8,4	18	24,5	12,1	
5,9		71,5	2,6	16,7	7,1	14,7	21,9	
6,1		63,7	1,1	12,6	10,2	19,8	18,7	

На рисунках 4 и 5 представлена зависимость селективности этилацетата, уксусной кислоты, ацетальдегида и бутанола при различном времени контакта при фиксированной температуре.

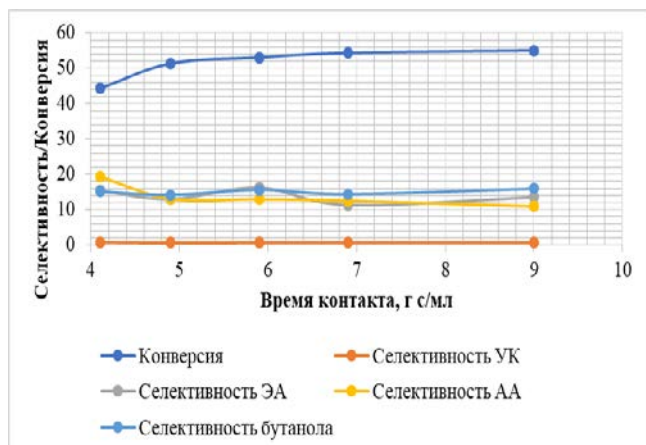


Рисунок 4 – Зависимости конверсии этанола и селективности образования продуктов от времени контакта при 230°C

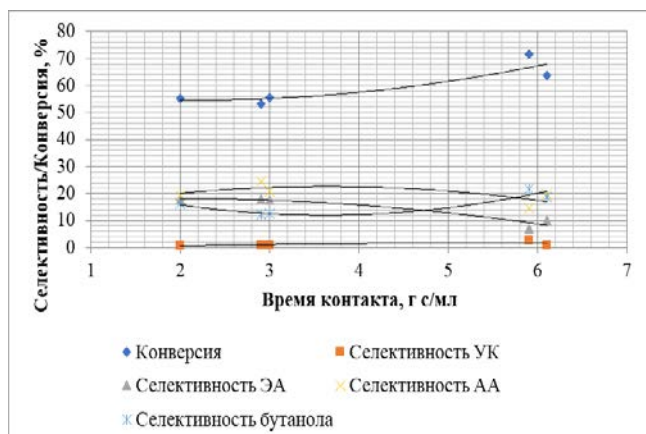


Рисунок 5 – Зависимости конверсии этанола и селективности образования продуктов от времени контакта при 270°C

Из данных зависимостей можно увидеть, что при более высокой температуре и времени контакта процесса уменьшается селективность образования и вместе с тем увеличивается селективность бутанола – продукта альдольно-кетоновой конденсации ацетальдегида (с последующим восстановлением). Также можно увидеть, что наиболее высокая селективность образования этилацетата наблюдается либо при более низком времени контакта и в тоже время при более низкой температуре, либо при более высокой температуре и в тоже время более высоком времени контакта. Видно, что при увеличении времени контакта выше 5 г*с/мл конверсия этилового спирта и селективности по основным продуктам изменяются незначительно, что, вероятно, связано с достижением равновесия.

Условно, схему химических превращений можно представить последовательно-параллельной схемой, которая представлена на рисунке 6.

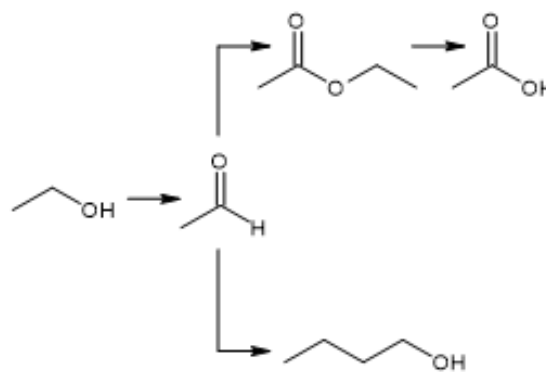


Рисунок 6 – Условная схема образования продуктов из этанола

При составлении простейшей кинетической модели данного процесса без учета обратимости некоторых стадий, можно получить примерное обоснование полученных зависимостей. Так как конечные продукты процесса этилацетат (и уксусная кислота, если использовать неабсолютированный спирт) и бутанол-1, то увеличение конверсии и, соответственно, времени контакта должно увеличить их выход, что наблюдается в основном для бутанола. Ацетальдегид является промежуточным продуктом данного процесса, поэтому рост конверсии и времени контакта будут уменьшать селективность образования данного продукта.

Список литературы

- Inui, K., Kurabayashi, T., & Sato, S. (2002). Direct Synthesis of Ethyl Acetate from Ethanol Carried Out under Pressure. *Journal of Catalysis*, 212(2), 207–215.
- Carotenuto, G., Tesser, R., Di Serio, M., & Santacesaria, E. (2013). Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst. *Catalysis Today*, 203, 202–210.
- Santacesaria, E., Carotenuto, G., Tesser, R., & Di Serio, M. (2012). Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 179, 209–220.
- COLLEY, S., TABATABAEI, J., WAUGH, K., & WOOD, M. (2005). The detailed kinetics and mechanism of ethyl ethanoate synthesis over a Cu/Cr₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, 236(1), 21–33.
- United States patent №5770761, Jun. 23, 1998. Process for ethyl acetate production, Tzong-Bin Lin, Chia-Yi, Taiwan; Karl T. Chuang, Alberta, Canada; Kun-Yung Tsai, Tao-Yuan; Jen-Tay Chang, Chia-Yi, both of Taiwan.
- Iwasa N, Takezawa N, 1991. Removing ethanol-dehydrogenation to ethyl acetate and steam reforming to acetic acid over copper based catalyst. *Bull Chem Soc Jap*, 64:2619–2623.
- Sato, A. G., Volanti, D. P., de Freitas, I. C., Longo, E., & Bueno, J. M. C. (2012). Site-selective ethanol conversion over supported copper catalysts. *Catalysis Communications*, 26, 122–126.
- Zhang, M., Li, G., Jiang, H., & Zhang, J. (2011). Investigation on Process Mechanism on Cu–Cr Catalysts for Ethanol Dehydrogenation to Ethyl Acetate. *Catalysis Letters*, 141(8), 1104–1110.

УДК 665.1.09

Девярых А.С., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Варламова Е.В., Воронов М.С., Староверов Д.В.

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТИЛПИРАЗОЛОВ

Девярых Артем Сергеевич – магистрант 1 года обучения кафедры химической технологии углеродных материалов;

Бухаркина Татьяна Владимировна – доктор химических наук, зав. кафедрой химической технологии углеродных материалов;

Вержичинская Светлана Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии углеродных материалов;

Варламова Елена Владиславовна – ведущий инженер кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Воронов Михаил Сергеевич – кандидат химических наук, ассистент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Староверов Дмитрий Вячеславович – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен синтез и каталитическое аэробное окисление ряда моно- и диметилпиразолов с целью получения моно- и дикарбоновых кислот как ценных промежуточных веществ получения ряда продуктов тонкого органического синтеза и синтеза полимеров со специальными свойствами. Предложены направления совершенствования процесса.

Ключевые слова: метилпиразолы, аэробное окисление, гомогенный катализ.

SYNTHESIS AND OXIDATION OF SOME METHYLPYRAZOLES

Devyatykh A.S.¹, Bukharkina T.V.¹, Verzhichinskaya S.V.¹, Varlamova E.V.¹, Voronov M.S.¹, Staroverov D.V.¹

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

The article deals with the synthesis and catalytic aerobic oxidation of a number of mono - and dimethylpyrazoles for the production of mono- and dicarboxylic acids as valuable intermediates for the production of a number of products of fine organic synthesis and the synthesis of polymers with special properties. Directions for improving the process are proposed.

Keywords: methylpyrazoles, aerobic oxidation, homogeneous catalysis

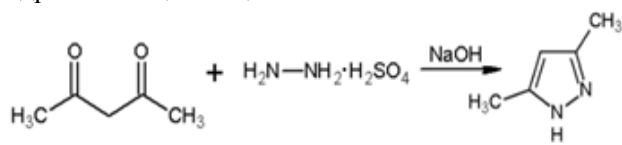
Введение

В настоящее время карбоновые кислоты на базе структурной единицы пиразолов получают окислением соответствующих метилзамещенных гетероароматических соединений путем их взаимодействия с сильными неорганическими окислителями, такими как перманганат калия KMnO_4 , бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, азотная кислота HNO_3 . [1-3]. Все эти соединения образуют трудноутилизируемые отходы, часто наносящие вред окружающей среде за счет образования продуктов восстановления марганца, хрома и азота. Кроме того, они достаточно дороги, в связи с чем встают вопросы как снижения экологического вреда, так и удешевления производства пиразолкарбоновых кислот, которые в настоящее время находят применение не только в качестве промежуточных продуктов синтеза биологически активных веществ, но и как один из мономеров для получения полимеров с уникальными свойствами. В рамках данного исследования решались две задачи: получение 3,5-диметилпиразола простым синтетическим методом и окисление его до моно- и дикарбоновой кислот дешевым, доступным и безопасным кислородом воздуха в присутствии гомогенных катализаторов.

Экспериментальная часть

1. Получение 3,5-диметил-пиразола

Синтез 3,5-диметилпиразола проводили по методике [4] путем конденсации сернокислого гидразина с ацетилацетоном:



В трехгорлой колбе емкостью 250 мл, снабженной капельной воронкой, механической мешалкой и термометром, растворяли 13 г сернокислого гидразина в 80 мл 10% раствора NaOH . К раствору медленно по каплям при температуре 15-20 °С в течение 30 мин прибавляли 10 г ацетилацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при этой температуре, затем прибавили 40 мл воды для растворения осадка неорганических солей и перенесли в делительную воронку. Образовавшийся пиразол экстрагировали эфиром (3 × 25 мл). Масса полученного 3,5-диметилпиразола составила 7,03 г (выход 70 %). Температура плавления 108-109 °С, что отвечает справочному значению.

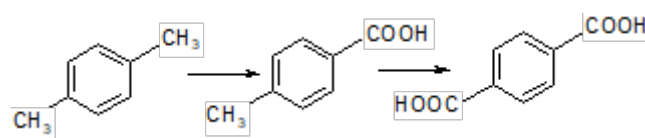
2. Окисление 3,5-диметилпиразола и его аналогов.

Следующим этапом исследования был выбор условий окисления полученного продукта.

Для этого выбрали параметры процесса, соответствующие окислению аналога диметилзамещенного пиразола, *m*-ксилола. Они представлены в работе [5]. Полученный продукт подвергали каталитическому окислению в растворе ледяной уксусной кислоты в автоклаве под давлением воздуха в присутствии катализатора на основе ацетата кобальта, промотированного бромидом натрия и ацетатом марганца.

Окисление *m*-ксилола не требует повышения давления окислителя, однако введение в кольцо двух атомов азота снижает стабильность первичного радикала, образование которого определяет скорость окисления реагента в целом. По этой причине следует ожидать замедления окисления диметилпиразола по сравнению с диметилбензолом. В связи с этим реакцию проводили в автоклаве при $t=130\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении воздуха 20 атм. Тем не менее, расхождения исходного вещества, по данным ВЭЖХ, не наблюдалось. Очевидно, следует предположить, что окисляемость 3,5-диметилпиразола намного ниже ожидаемой, и реакция требует существенного изменения условий процесса.

Для выбора направления исследования в дальнейшем использовали модельное вещество – монозамещенный 4-метилпиразол. Такой субстрат выбран по той причине, что окисление подобных замещенных углеводородов протекает в две стадии, например,:



Образование первой карбоксильной группы резко тормозит процесс окисления, часто сопровождаясь дезактивацией каталитической системы. Это торможение особенно сильно, если карбоксильные группы близко расположены и способны образовать хелатный комплекс с металлом-катализатором. Для исключения такой возможности и было выбрано вещество, в результате окисления которого может образоваться только одна группа –COOH.

Возможность получения монокарбоновой кислоты из этого соединения была доказана путем его окисления перманганатом калия в щелочной среде. Условия процесса:

смесь 4-метилпиразола (0,45 г, 5,5 ммоль) и 20 мл воды нагревали до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в стакане объемом 100 мл. В полученную смесь, представляющую собой водный раствор 4-метилпиразола (~1 мас.%) при интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляли порошкообразный KMnO_4 (4 г, 25 ммоль), поддерживая температуру экзотермической реакции в интервале между 85 и $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. После добавления всего перманганата калия смесь кипятили с обратным холодильником в течение 1 ч.

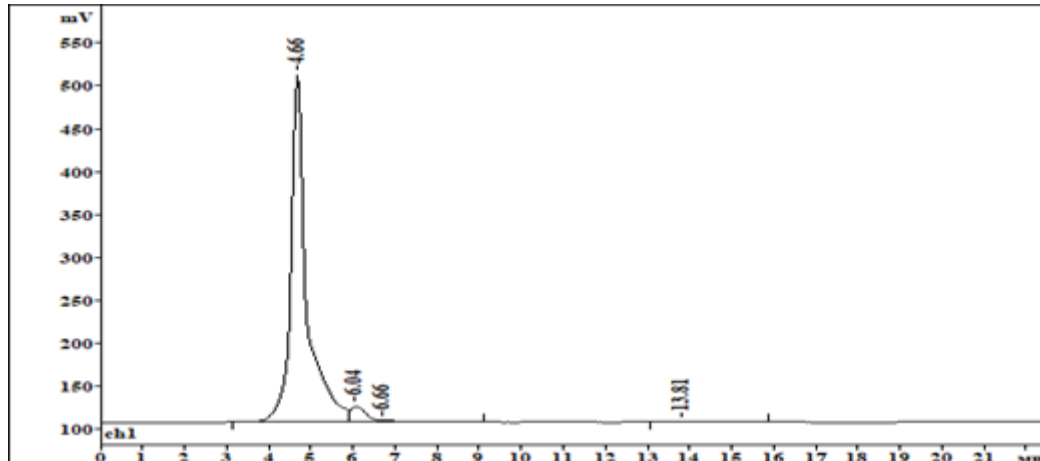


Рисунок 1. Хроматограмма реакционной массы окисления 4-метилпиразола перманганатом калия в щелочной среде. 4,66 – пиразол-4-карбоновая кислота, 6,04 и 6,66 – уксусная кислота, 13,81 – неизвестный компонент.

Далее смесь охладили до комнатной температуры, визуально наблюдая выпадение бурого осадка оксида марганца MnO_2 . Затем смесь отфильтровали и подкислили уксусной кислотой до нейтральной реакции, и из водного раствора была отобрана проба для анализа на ВЭЖХ. Результаты анализа представлены на рисунке 1.

Из рисунка следует, что практически весь 4-метилпиразол окислен до соответствующей кислоты. Для подтверждения результата в пробу дополнительно ввели 4-пиразолкарбоновую кислоту, при этом положение пика 4,66 мин не изменилось.

Таким образом, было показано, что при окислении замещенного пиразола сильным окислителем удается получить монокарбоновую кислоту без разрушения гетероцикла. Этот факт позволил перейти к поиску условий каталитического окисления исходного вещества воздухом при повышенном давлении.

Методика проведения процесса:

В химический стакан последовательно внесли навески компонентов каталитической системы (ацетаты кобальта, марганца, бромид калия), далее при перемешивании с помощью магнитной мешалки

добавили 30 мл уксусной кислоты для растворения солей катализатора. Затем внесли в раствор 0,33 г 4-метилпиразола. Далее раствор (сине-фиолетового цвета) загрузили в автоклав, добавили оставшееся количество (10 мл) уксусной кислоты.

Загрузка компонентов представлена в таблице 1.

Перед началом нагрева автоклава и газовую линию в течение 2 мин продували азотом. Затем в реактор подали кислород до давления в системе 15 ати. Начальная температура составляла 21°C. Нагрев до

130°C осуществляли в течение 25 мин, давление в системе подняли до 21 ати. Этот момент принимали за начало реакции. В следующие 40 мин наблюдалось повышение температуры до 133 °C и рост давления до 22,5 ати. Синтез при 133 °C вели в течение 90 мин. Далее смесь охлаждали под азотом в течение 1,5 ч до температуры 50 °C. Затем реакционную массу бурого цвета выгружали из реактора, и анализировали методом ВЭЖХ. Результаты анализа представлены на рисунке 2.

Таблица 1.

Загрузка компонентов реакционной массы

Компонент	Количество, ммоль	М, г/моль	m, г	Концентрация, моль/л
4-метилпиразол	4	82	0,33	0,1
Co (OAc) ₂ ·4H ₂ O	4	249	1,00	0,1
Mn (OAc) ₂ ·4H ₂ O	1,3	245	0,32	0,033
KBr	8,5	119	1,01	0,21
CH ₃ COOH	700	60	42	16,7

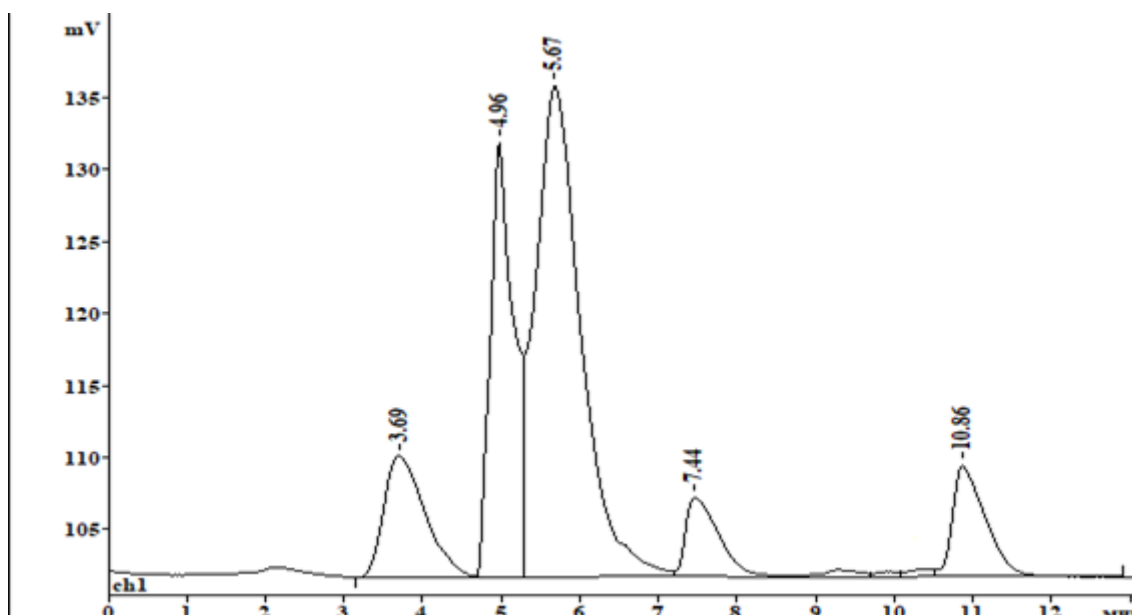
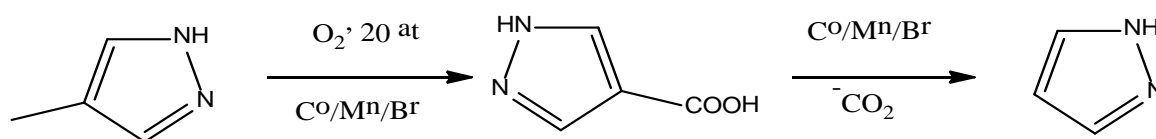


Рисунок 2. Хроматограмма реакционной массы каталитического окисления 4-метилпиразола. 3,69 – пиразол-4-карбоновая кислота, 4,96 и 5,67 – уксусная кислота, 7,44 – 4-метилпиразол, 10,86 – неидентифицированный компонент.

Конверсия исходного вещества составила 76,4 %, выход целевого продукта – 44 %. Очевидно, что расхождение следует отнести на счет образовавшегося компонента, который не удалось идентифицировать. Этот побочный продукт выходит

из колонки позже исходного вещества, что дает основание полагать его результатом последующего декарбоксилирования пиразол-4-карбоновой кислоты до незамещенного пиразола:



Для подтверждения возможности последовательной стадии провели доокисление оксидата, охарактеризованного хроматограммой на рисунке 2, в приведенных выше условиях в течение 1 час. Конверсия 4-метилпиразола увеличилась

примерно до 80 %, а выход кислоты упал до 20 %, что косвенно свидетельствует о возможности стадии разложения целевого продукта, в частности, за счет его декарбоксилирования.

В завершение исследования провели окисление дизамещенного 1,4-диметилпиразола в условиях окисления 4-метилпиразола. За 60 мин окисления практически полностью окислилась метильная группа, находящаяся в 4-положении, положение 1 оказалось незатронутым. При этом неидентифицированные вещества обнаружались в следовых количествах. Следовательно, введение второй метильной группы в кольцо гетероцикла приводит к активации по отношению к действию окислителя первой из них. Такое положение полностью аналогично упомянутому ранее окислению замещенных ароматических углеводородов типа *o*-, *m*- и *n*-ксилолов. Каждый из этих углеводородов окисляется по первой группе более легко, чем толуол, но дальше наступает торможение процесса. Повышенную устойчивость второго заместителя обычно объясняют отрицательным индукционным эффектом карбоксильной группы, однако этот факт не делает безнадежным процесс в целом. Разработаны катализаторы, обладающие повышенной активностью в жидкофазном окислении ароматических углеводородов, которые способны вовлекать в реакцию даже весьма устойчивые вещества. Особенности химии и технологии соединений ароматического ряда, содержащих более одного метильного заместителя, изложены, например, в монографии [6].

Заключение

В результате проделанной работы установлено, что существует принципиальная возможность окисления моно- и дизамещенных метилпиразолов до монокарбоновых кислот. Намечены перспективы увеличения глубины окисления исходного сырья до дикарбоновых кислот. Аналогии в окислении хорошо изученных ароматических углеводородов и

пиразолов позволяют предположить, что пути совершенствования получения пиразолкарбоновых кислот также лежат в области оптимизации состава катализатора, поиска эффективных промоторов и выбора условий осуществления реакции. Успех на этом пути позволит перейти к более экологически безопасному и экономически выгодному способу производства ценных карбоновых кислот на основе гетероциклических соединений.

Список литературы

1. Aran Vicente J. et al., Synthesis and Protonation Behavior of 26-Membered Oxaaza and Polyaza Macrocycles Containing Two Heteroaromatic Units of 3,5-Disubstituted Pyrazole or 1-Benzylpyrazole. A Potentiometric and ^1H and ^{13}C NMR Study // Journal of Organic Chemistry, Vol.64, №17, (1999), p.6135 – 6146. DOI: 10.1021/jo981699i.
2. Виноградова Н.Б., Хромов-Борисов Н.В.. Производные дикарбоновых кислот. I. Алкилированные амиды имидазол-4,5-дикарбоновой кислоты // Ж. общ. химии, 31, 1466-1470 (1961).
3. Adeniyi A.A., Ajibade P.A., Experimental and theoretical investigation of the spectroscopic and electronic properties of pyrazolyl ligands // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Vol.133 (2014) p.831–845. DOI: 10.1016/j.saa.2014.06.030
4. Теренин В.И., Ливанцов М.В., Ливанцова Л.И. и др. Практикум по органической химии, М., Бинум, 2015, 570 с
5. Лебедев Н.Н. , Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, М., Химия, 1988, 592 с., ил.
6. Овчинников В.И., Назимок В.Ф., Симонова Т.А. Производство терефталевой кислоты и ее диметилового эфира. М.: Химия, 1982. 232 с., ил.

УДК 544.77

Кособреева А.А., Луганский А.И., Курьяков В.Н.

ОПТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПАРАФИНОВ

Кособреева Александра Александровна – студентка 4 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов кафедры основного органического и нефтехимического синтеза; akosobreeva@yandex.ru.

Луганский Артур Игоревич – кандидат технических наук, ассистент кафедры основного органического и нефтехимического синтеза;

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

Курьяков Владимир Николаевич – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник института проблем нефти и газа РАН;

Институт проблем нефти и газа РАН,
Россия, Москва, 119333, улица Губкина, дом 3.

В статье представлены результаты исследования четырех образцов нефтяных парафинов. Для исследованных образцов оптическим методом были определены температуры плавления. Для этого исследования парафины были представлены в виде водной дисперсии. Такие дисперсии были приготовлены путем ультразвукового диспергирования смеси небольшого количества парафина с водой при температуре выше температуры плавления исследуемого парафина.

Ключевые слова: парафин, нефть, битум, рассеяние света, парафиновая эмульсия, фазовые переходы.

OPTICAL METHOD FOR DETERMINING THE MELTING POINTS OF PETROLEUM PARAFFINS

Kosobreeva A.A.¹, Luganskii A.I.¹, Kuryakov V.N.²

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

² Oil and Gas Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

In this article, we present the results of a study of four samples of petroleum paraffins. For the investigated samples, the melting points were determined by the optical method. For this study, paraffins were presented as a water dispersion. Such dispersions were prepared by ultrasonic dispersion of a mixture of a small amount of paraffin with water at a temperature above the melting point of the investigated paraffin.

Key words: paraffin, oil, bitumen, light scattering, paraffin emulsion, phase transitions.

Введение

Нефтяные парафины представляют собой твердые при нормальных условиях предельные углеводороды с общей формулой C_nH_{2n+2} и со значительным преобладанием молекул нормального строения. Растворимость нефтяных парафинов в нефти на холоде небольшая, но при увеличении температуры, например, при нагревании до 40-50°C, они будут неограниченно растворяться в нефтяных фракциях. Кристаллизация парафинов в нефти может приводить к существенному росту вязкости нефти. Высокая вязкость нефти усложняет ее добычу и транспортировку. Поэтому, исследование физико-химических свойств нефтяных парафинов с целью предотвращения и прогнозирования их выпадения – один из методов борьбы с асфальто-смолисто-парафиновыми отложениями (АСПО). АСПО представляют собой тяжелые компоненты нефти, которые могут оседать внутри нефтепромыслового оборудования и усложнять таким образом добычу, транспортировку и хранение нефти. Для прогнозирования выпадения АСПО и разработки физико-химических методов борьбы с ними необходимо иметь возможность с высокой точностью определять температуры плавления и кристаллизации парафинов в нефти.

При исследовании фазового поведения n-алканов и нефтяных систем обычно используют такие методы,

как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и дифракционные методы рентгеновского рассеяния [1, 2]. Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет определить количество выделяемой или поглощаемой теплоты при фазовом переходе вещества, и это дает возможность определить температуру данного фазового перехода. Дифракционные методы рентгеновского рассеяния дают возможность узнать температуру фазового перехода вещества по изменению картины рентгеновской дифракции на образце.

В данной работе предлагается проведение исследования n-алканов и нефтяных систем относительно новым экспериментальным оптическим методом. Этот метод основан на измерении температурной зависимости интенсивности рассеянного света на водной дисперсии исследуемого вещества. Оптический метод аналогичен так называемой методике «Droplet Technique» [3, 4]. Изначально оптический метод был опробован на серии образцов индивидуальных n-алканов [5, 6, 7]. Полученные результаты температур плавления и кристаллизации образцов индивидуальных n-алканов были сопоставлены с данными, полученными другими методами, например, калориметрией. Таким образом, было обнаружено, что температуры плавления и кристаллизации исследованных n-

алканов, определенные оптическим методом, хорошо согласуются с температурами, определенными другими методами. В дальнейшем оптический метод был применен для исследования фазового поведения нефтяных систем, в том числе парафинов, битумов и высокопарафинистых нефтей.

Экспериментальная часть

Для приготовления эмульсий использовались 4 вида образцов нефтяных парафинов, температуры фазовых переходов которых были ранее измерены методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования методом ДСК выполнены на калориметре 214 Polyma (Netzsch GmbH, Германия). Также использовалась вода для инъекций, получаемая двукратной дистилляцией (производитель – «Solopharm», Санкт-Петербург, Россия).

Измерение навесок твердых парафинов производилось на аналитических весах Sartorius BP301S (0,1 мг, Германия). Около 0,003 г парафина расплавляли на водяной бане в 10 мл дистиллированной воды. Затем данную смесь веществ вода-парафин подвергали ультразвуковому диспергированию на приборе «УЗДН-А» (рабочая частота — 22 кГц, мощность — 300 Вт, производитель – Россия) при температуре выше температуры плавления используемого парафина в течение 30 секунд. После этого образец охлаждали до комнатной температуры (20-25°C). Поверхностно-активные вещества (ПАВ) не использовались при приготовлении эмульсий.

Температурные зависимости интенсивности рассеянного света, дзета-потенциал и гидродинамический радиус частиц эмульсии были измерены с помощью оборудования Photocor Compact-Z (Photocor, Россия) [8]. Измерения методом динамического рассеяния света проводилось при длине волны лазера 654 нм и под углом 90 градусов. Для измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света, концентрированные исходные образцы разбавлялись в 100 раз бидистиллированной водой. Полученные образцы, как в состоянии эмульсии, так и в состоянии суспензии не коалесцировали. Для каждого исследованного образца нефтяных парафинов измерялось два-три цикла нагрев-охлаждение. Первый цикл нагрев-охлаждение был необходим для снятия возможных напряжений, которые образуются после ультразвукового диспергирования в частицах парафина. При построении графиков интенсивность рассеянного света была нормирована на значение интенсивности при минимальной температуре для каждого из образцов нефтяных парафинов.

Результаты и их обсуждение

Для приготовленных парафиновых эмульсий были измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света. На рис. 1 приведены результаты измерений температурных зависимостей интенсивности рассеянного света для исследованных эмульсий четырех индивидуальных парафинов при нагреве.

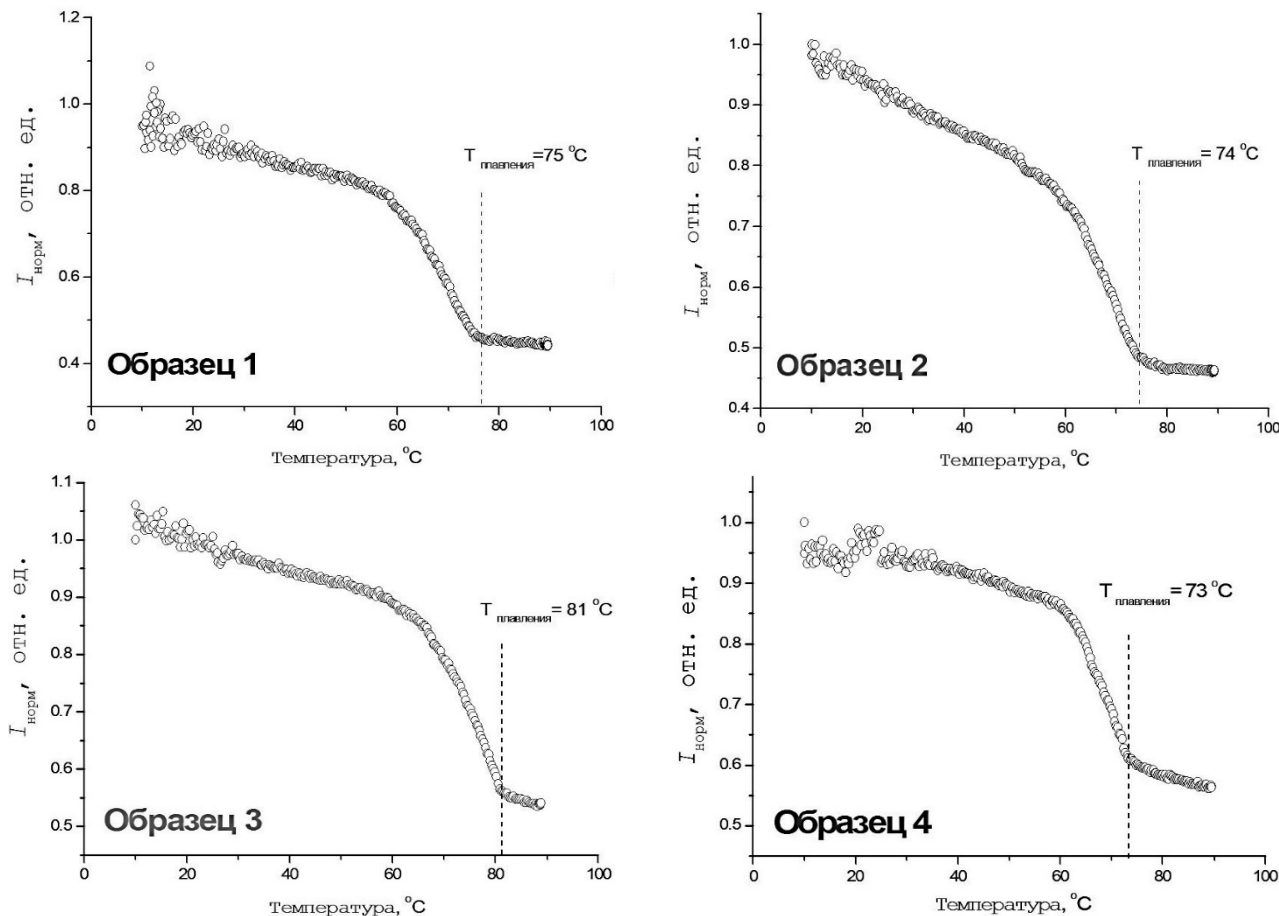


Рис. 1. Графики зависимости нормированной интенсивности рассеянного света ($I_{\text{норм}}$) от температуры (при нагреве) для водных дисперсий четырех образцов нефтяных парафинов

Средний гидродинамический радиус частиц в образцах эмульсий нефтяных парафинов, измеренный методом динамического рассеяния света (DLS), был равен приблизительно 100 нм. Дзета – потенциал у частиц находится в пределах - 30 ÷ - 45 (мВ).

Из измерений таких зависимостей, по положению их изломов, можно определить температуры плавления данных парафинов. Температуры плавления парафинов, определенные из оптических измерений близки к температурам, определенным методом ДСК (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительная таблица температур фазовых переходов образцов n-парафинов

№ образца	ДСК (°C)	Оптический метод (°C)
1	72,8	75
2	72,4	74
3	75,6	81
4	73.4	73

Заключение

Оптическим методом были определены температуры плавления четырех образцов нефтяных парафинов. В ходе эксперимента были также проведены измерения дзета-потенциалов и средних гидродинамических радиусов частиц в образцах, измеренных методом динамического рассеяния света.

Сделан вывод, что методом динамического и статического рассеяния света можно измерять не только размер капель парафиновых эмульсий, но и определять температуру фазовых переходов данных парафинов. Проведено сравнение данных, полученных методами калориметрии (ДСК) и динамического рассеяния света, о температурах фазовых переходов исследованных образцов. Результаты, полученные этими двумя экспериментальными методами, хорошо согласуются между собой. Можно сделать вывод, что разработанный авторами оптический метод исследования фазового поведения применим не только к индивидуальным n-алканам, но и к таким сложным, многокомпонентным объектам, как нефтяные парафины.

Такие исследования могут сыграть важную роль при разработке материалов с контролируемыми диапазонами рабочих температур, изменяющих фазовое состояние (Phase-change material, PCM) [9]. PCM-материал – это вещество с высокой теплотой плавления, которое плавится и затвердевает при определенных температурах и имеет способность накапливать или выделять большое количество энергии. Материалы, изменяющие фазу, используются в системах аккумулирования скрытой теплоты.

Список литературы

1. Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // J. Chem. Phys. – 1994. – Vol. 101. – P. 10874–10882.
2. Sirota E.B., King H.E., Singer D.M. Shao H.N. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // J. Chem. Phys. – 1993. – Vol. 98. – P. 5809–5824.
3. Turnbull D. The Subcooling of Liquid Metals // J. Appl. Phys. – 1949. – Vol. 20. – P. 817–817.
4. Turnbull D., Cormia R.L. Kinetics of Crystal Nucleation in Some Normal Alkane Liquids // J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 34. – P. 820–831.
5. Ivanova D.D., Kuryakov V.N., Sedenkov P.N., Tkachenko A.N. Determination of phase transition temperatures (melting, crystallization, rotator phases) of n-alkanes by the optical method // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 848.
6. Ivanova D.D., Kuryakov V.N., De Sanctis Lucentini P.G. Tricosane (C₂₃H₄₈) and Octacosane (C₂₈H₅₈) mixture phase transition insight via Light scattering techniques // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 347.
7. Курьяков В.Н., Кособреева А.А. Оптический метод определения температур фазовых переходов n-алканов // Вести газовой науки. – 2020. – №4(46).
8. Сайт российской компании, производителя приборов динамического рассеяния света [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.photocor.ru/zeta-potential-analyzer> (дата обращения: 16.05.2021).
9. Сайт производителя PCM-материалов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pcmproducts.net/> (дата обращения: 16.05.2021).

УДК 54.052

Ларина С.О., Бакурина Н.В., Качаева А.С., Кысина В.М., Шафиев Д.Н., Воронов М.С.

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ 1,2-АЦЕТОНИД-3-АЦИЛГЛИЦЕРИНА ИЗ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ЗОЛЬКЕТАЛЯ КАК ПЕРВОЙ СТАДИИ СИНТЕЗА МОНОГЛИЦЕРИДА

Ларина Светлана Олеговна – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; larinacsveta2008@yandex.ru.

Бакурина Наталья Валерьевна – магистрант 1-ого года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Качаева Анастасия Сергеевна – бакалавр 2-ого года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Кысина Виктория Михайловна – бакалавр 2-ого года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Шафиев Даниил Наильевич – бакалавр 2-ого года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Воронов Михаил Сергеевич – кандидат химических наук, ассистент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

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

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

В статье рассмотрены кинетические закономерности образования 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов, полученных по реакции МЭЖК оливкового, подсолнечного, рапсового масел с золькеталем. Было выявлено, что образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина как промежуточного соединения при синтезе моноацилглицерина происходит с максимальным суммарным выходом 34% при использовании в качестве сырья МЭЖК рапсового масла.

Ключевые слова: биодизель, золькеталь, синтез моноглицеридов, метиловые эфиры жирных кислот.

RESEARCH OF THE FORMATION OF 1,2-ACETONIDE-3-ACYLGLYCEROL FROM FAME AND ZOLKETAL AS THE FIRST STAGE OF MONOGLYCERIDE SYNTHESIS

Larina S.O.¹, Bakurina N.V.¹, Kachaeva A.S.¹, Kysina V. M.¹, Shafiev D. N.¹, Voronov M. S.¹

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

The article discusses kinetic regularities of the formation of 1,2-acetonide-3-acylglycerols obtained by the reaction of FAME of olive, sunflower, rapeseed oils with zolketal. It was found that the formation of 1,2-acetonide-3-acylglycerol as an intermediate in the synthesis of monoacylglycerol occurs with the maximum total yield when using FAME of rapeseed oil as a raw material.

Key words: biodiesel, zolketal, synthesis of monoglyceride, methyl esters of fatty acids.

Введение

Ввиду установления правительством России курса на замещение импорта товаров и технологий, а также ужесточение требований к безопасности химических веществ, существует потребность в разработке и совершенствовании технологии получения материалов для удовлетворения потребностей фармацевтической, пищевой и других отраслей химической промышленности.

В настоящее время большое внимание в промышленности уделяется «зеленым» технологиям, основанным на модификации растительного сырья [1]. Так, на основе глицерина и метиловых эфиров жирных кислот можно получить моноглицериды (моноацилглицериды), широко применяемые в полимерной, фармацевтической, сельскохозяйственной отраслях [2]. Передовые хозяйства взамен антибиотиков уже применяют новые кормовые добавки — 1-моноглицериды с торговым названием САЛКОЛИ™. Они не только обеспечивают повышение сохранности птицы, прироста живой массы и улучшение конверсии корма,

но также способствуют нормализации микрофлоры желудочнокишечного тракта (ЖКТ), оставаясь при этом безопасными для здоровья людей.

Существуют несколько методов синтеза моноацилглицерина из растительных масел и жиров, в частности, этерификация глицерина свободными жирными кислотами, глицеролиз триглицеридами и эфирами жирных кислот, переэтерификация жирных эфиров с «защищенным» глицерином [2].

Одним из недостатков синтеза моноацилглицерина посредством реакции этерификации между глицерином и свободными жирными кислотами является совместное протекание непрерывной реакции ацилирования другой ОН-группы глицерина с образованием диацилглицерина и триацилглицерина [2].

Решить данную проблему можно, защитив две гидроксильные группы глицерина ацетальемс последующей этерификацией оставшейся гидроксильной группы глицерина. После снятия защиты получаем необходимые продукты - моноглицериды. (рис. 1)

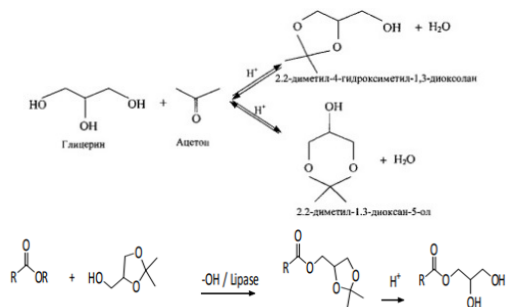


Рис.1 Схема получения моноацилглицеринов через реакцию защищенного глицерина и метиловых эфиров жирных кислот

Экспериментальная часть

Реакцию получения 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина проводили с использованием метиловых эфиров жирных кислот оливкового, подсолнечного и рапсового масла в периодическом реакторе с мешалкой, снабжённой прямым

холодильником, магнитной мешалкой и термопарой, измеряющей температуру реакционной массы, в интервале температур 20-100°C, ЗК/МЭЖК=1:1 (моль/моль), 0,01 -0,03 моль КОН в качестве катализатора.

Анализ продуктов реакции проводили с помощью метода газовой хроматографии, а также потенциометрического титрования.

Согласно данным газохроматографического анализа, продуктами реакции золькетеля и МЭЖК подсолнечного, оливкового и рапсового масел являются 3, 3 и 4 соединения соответственно (рис.2)

При анализе расходования эфиров олеиновой (C18/1), линолевой (C18/2) и линоленовой (C18/3) кислот были обнаружены корреляции уменьшения количества эфиров с количеством образующихся продуктов (рис. 3). Данный факт подтверждает образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов, которым соответствуют кислотные фрагменты эфиров C18.

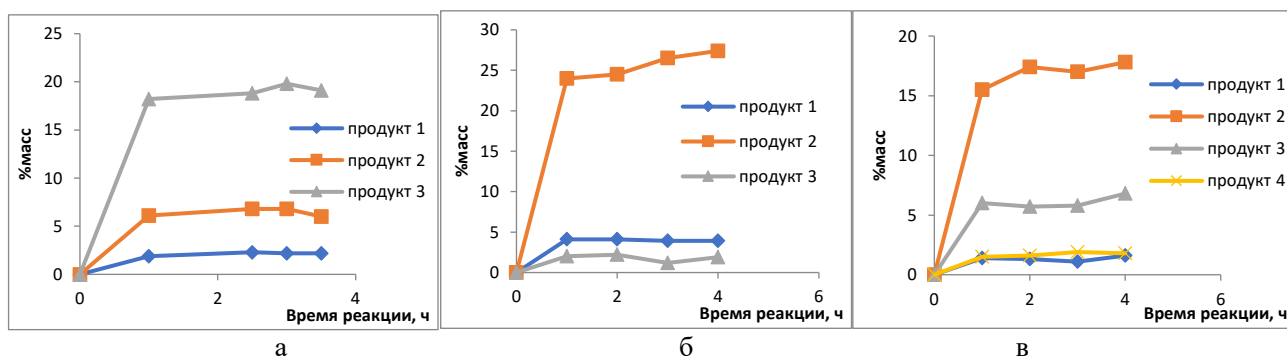


Рис. 2 Продукты реакции золькетеля и МЭЖК: а – подсолнечного масла, б –оливкового масла, в-рапсового масла

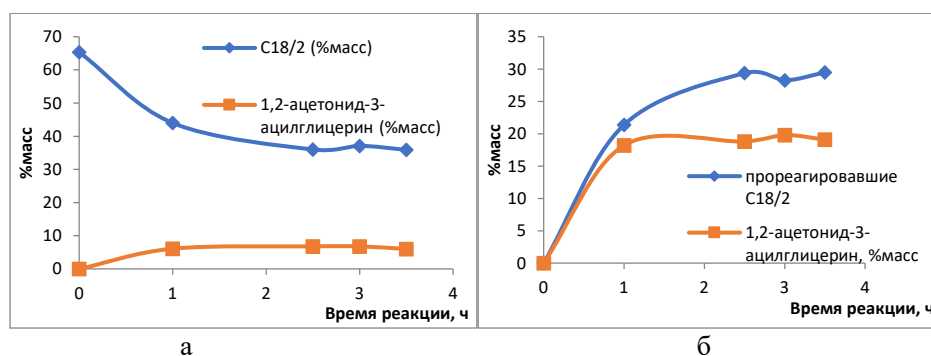


Рис 3 Типичные корреляции расходования МЭЖК и образования 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов: а – изменение %масс эфиров C18/2 и накопление 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов во времени, б - изменение количества прореагировавших эфиров C18/2 и накопление 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов во времени

Расходование МЭЖК по первой стадии процесса может идти в двух направлениях – с образованием 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов и с образованием калиевых солей типа RCOOK. Так, на рис. 3б видно, что образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов происходит в течение первого часа

реакции, а далее эфиры расходуются на образование солей.

Результаты проведенного исследования показали, что на скорость образования 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина состав МЭЖК не влияет. Максимальный выход 34% был получен при использовании МЭЖК рапсового масла (рис. 4)

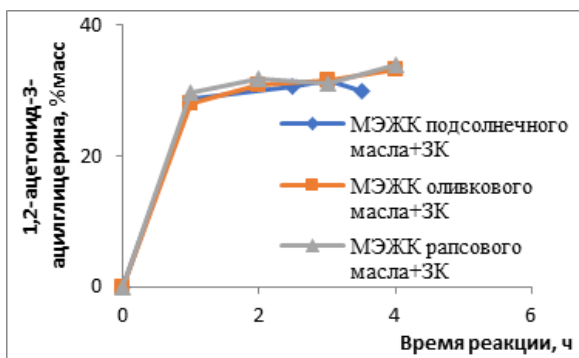


Рис. 4 Зависимость образования 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина от времени на МЭЖК различного состава при 100°C

Для оценки влияния температуры на выход 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина были проведены исследования при 20°C и сравнены с результатами при 100°C (рис. 5).

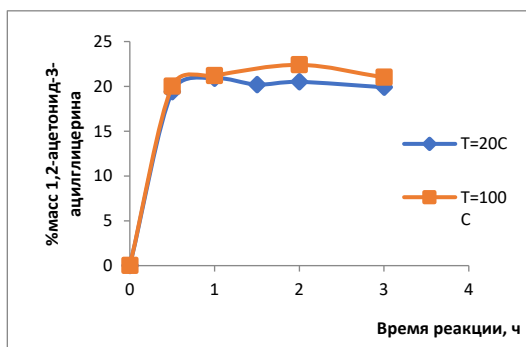


Рис. 5 Влияние температуры на выход 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина

Согласно рисунку 5, максимальное количество 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина образуется после 1 часа реакции и в дальнейшем остается неизменным.

Предполагалось, что реакция останавливается ввиду быстрого перехода катализатора КОН в неактивные CH_3OK и RCOOK формы. Для проверки

данной гипотезы был проведен эксперимент при 0,3 моль КОН (рис. 6).

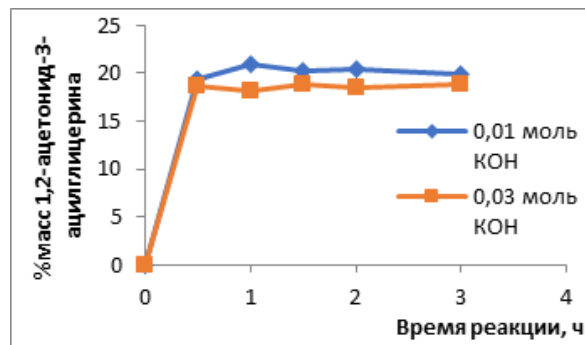


Рис. 6 Влияние концентрации катализатора на выход 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина

Как видно, независимо от количества катализатора, количество образующегося 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина постоянно.

Заключение

Было выявлено, что образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина как промежуточного соединения при синтезе моноацилглицерина происходит с максимальным суммарным выходом 34% при использовании в качестве сырья МЭЖК рапсового масла. Температура, равно как и избыток катализатора существенного влияния на количество образующегося 1,2-ацетонид-3-ацилглицерина не оказывает.

Список литературы

1. Р.Ф. Нафикова. Металлосодержащие добавки полифункционального действия для ПВХ композиций. Автореферат д.т.н. 05.17.06. Казань. 2009, 145 с
2. Vereecken, J., Meeussen, W., Foubert, I., Lesaffer, A., Wouters, J., Dewettinck, K., 2009. Comparing the crystallization and polymorphic behaviour of saturated and unsaturated monoglycerides. Food Res. Int. 42, 1415–1425

УДК 665.

Ноговицина В.Э., Козеева И.С., Терентьева Д.Д., Воронов М.С.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ТРИМЕТИЛОЛПРОПАНА И ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Ноговицина Влада Эдуардовна, студент 1 курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, e-mail: nogovitsina.vlada@yandex.ru**Козеева Илона Сергеевна**, аспирант кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза; **Терентьева Диана Дмитриевна**, студент 4 курса кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза;**Воронов Михаил Сергеевич**, к.х.н., ассистент кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

Работа посвящена особенностям технологии реакции алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот триметилолпропаном, продуктами которой являются биоразлагаемые смазочные материалы. Показано, что на эффективность проведения процесса особое влияние оказывает эффективное удаление метанола из зоны реакции с помощью использования азеотропообразователей.

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот, биодизель, триметилолпропан, алкоголиз, синтетические масла, смазочные материалы.

FEATURES OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING BIODEGRADABLE LUBRICATING OILS BASED ON TRIMETHYLOLPROPANE ETHERS AND FATTY ACIDS OF VEGETABLE OILS

Nogovitsina V.E., Kozeeva I.S., Terentyeva D.D., Voronov M.S.

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

The work is devoted to the peculiarities of the alcoholysis reaction technology of methyl esters of fatty acids with trimethylolpropane, the products of which are biodegradable lubricants. It is shown that the efficiency of the process is particularly influenced by the effective removal of methanol from the reaction zone using azeotropic agents.

Key words: methyl esters of fatty acids, biodiesel, trimethylolpropane, alcoholysis, synthetic oils, lubricants.

Введение

Сегодня из-за ухудшения экологической обстановки в мире наблюдается тенденция к переходу использования экологически безопасной продукции. К такой продукции можно отнести синтетические масла. Так, на рынок вышло экологически чистое безопасное синтетическое смазочное масло Roxol, полученное из рапсового масла путем этерификации соответствующих жирных кислот и триметилолпропана [1]. Однако в процессе кислотно-каталитической реакции этерификации идет ряд нежелательных побочных процессов, к которым можно отнести внутри- и межмолекулярную дегидратацию спиртов, реакции сшивки, приводящие к образованию смол, что, в свою очередь, снижает качество производимой продукции.

Одним из перспективных способов получения смазочных масел является реакция алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) полиолами. Алкоголиз жирных кислот полиолом (триметилолпропаном, ТМП) включает три последовательно-параллельные реакции в присутствии основных катализаторов. Моноэфиры и диэфиры триметилолпропана образуются в качестве промежуточных продуктов. Целевым продуктом данной реакции являются триэфиры. Схема реакции продемонстрирована на рисунке 1.

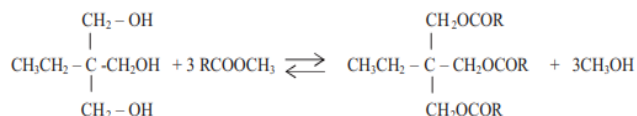


Рис.1. Суммарная реакция процесса алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот триметилолпропаном

Так как реакция алкоголиза между метиловыми эфирами жирных кислот и триметилолпропаном является равновесным процессом, важную роль играет подбор соответствующих параметров, позволяющих сместить равновесие в сторону образования целевых продуктов реакции – сложных эфиров триметилолпропана. Смещение химического равновесия может быть осуществлено несколькими путями:

– использованием пониженного давления (вакуума), связанное с эффективным удалением образующегося метанола из зоны реакции [2];

– проведением процесса при интенсивном барботаже реакционной массы инертным газом, например, азотом («стриппинг»-процесс).

Однако от использования вакуума целесообразно отходить и использовать другие методы удаления метанола из реакционной массы. Таким образом, задача данной работы – поиск и рассмотрение возможности удаления сопутствующего продукта метанола альтернативными способами.

Описание материалов и методики проведения синтезов

В данной работе в качестве материалов были использованы триметилпропан, метиловые эфиры жирных кислот, полученные в лаборатории, щелочь (КОН – в качестве катализатора); в роли азеотропообразователей выступали циклогексан (он образует двухкомпонентный азеотроп метанол-циклогексан, $T_{\text{кип}}=54,2^{\circ}\text{C}$, 61% масс. – метанол, 39% масс. – циклогексан), ацетон (трехкомпонентный азеотроп с $T_{\text{кип}}=51,1^{\circ}\text{C}$, 16% масс. – метанол, 40,5% масс. – циклогексан, 43,5% масс. – ацетон). Количественный анализ содержания МЭЖК в пробах осуществляли методом газовой хроматографии.

Для оценки влияния азеотропообразователя на ход процесса алкоголиза проводили серию опытов с добавлением и без добавления азеотропообразователя. В трехгорлую колбу загружали необходимое количество ТМП, нагревали его до температуры плавления ($58-60^{\circ}\text{C}$), далее добавляли КОН и смешивали реакционную массу с циклогексаном. После гомогенизации смеси (при разбавлении смеси ТМП и КОН циклогексаном гомогенизация происходила быстрее, чем без разбавления), добавляли стехиометрическое количество МЭЖК. Реакционную массу барботировали азотом. Реакцию вели при температуре 78°C . Реакцию проводили при удалении метанола в составе гетерогенного азеотропа.

По аналогичной методике проводили также синтезы с ацетоном, который образует в ходе реакции с метанолом и циклогексаном трехкомпонентный азеотроп. Для этого через реакционную массу, содержащую циклогексан, ТМП, МЭЖК и КОН, пропускали парогазовую смесь, полученную при барботаже азота через ацетон.

Результаты и их обсуждение

В реакции алкоголиза метиловых эфиров жирных кислот триметилпропаном без «связывания» метанола, то есть без добавления азеотропообразователя, максимально достигнутая степень конверсии МЭЖК при температуре синтеза 78°C за 2 часа составила 14,2%. При проведении реакции с участием азеотропообразователя – циклогексана – степень превращения МЭЖК увеличилась до 41,6%, что говорит о существенном влиянии на процесс добавляемого азеотропообразователя вследствие эффективного удаления из реакционной массы образующегося метанола. Описанные данные проиллюстрированы на рисунке 2.

При реализации процесса с отгонкой трехкомпонентного азеотропа (метанол-ацетон-циклогексан), степень конверсии МЭЖК при таком связывании метанола составляет не более 32% в течение 2 часов синтеза, тогда как при удалении двухкомпонентного азеотропа (метанол-циклогексан), конверсия МЭЖК возрастает на 10% и составляет около 42% (рисунок 3). Данный факт можно объяснить чрезмерно сильным разбавлением реакционной массы и снижением концентрации катализатора. Также при температуре реакции (78°C) наблюдается

значительный физический унос ацетона, что усложняет проведение процесса.

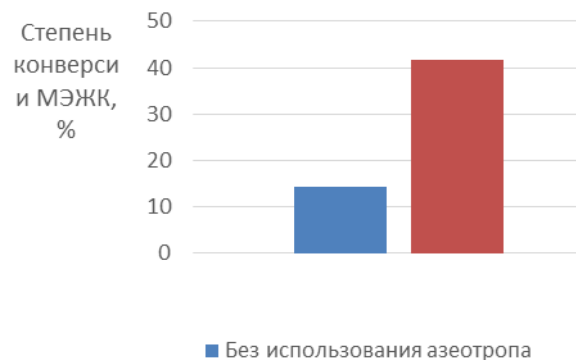


Рис.2. Влияние азеотропообразователя на степень конверсии МЭЖК в реакции алкоголиза МЭЖК с ТМП. Мольное соотношение реагентов [МЭЖК] : [ТМП] – 3 : 1, $T=78^{\circ}\text{C}$, время синтеза – 2 часа

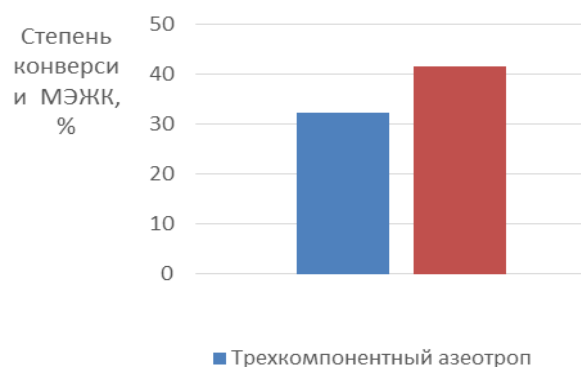


Рис.3. Достигнутая степень конверсии МЭЖК в зависимости от использованных азеотропообразователей реакции алкоголиза МЭЖК с ТМП. Мольное соотношение реагентов [МЭЖК] : [ТМП] – 3 : 1, $T=78^{\circ}\text{C}$, время синтеза – 2 часа

Влияние добавления азеотропообразователя на скорость реакции при умеренных температурах (до 100°C) позволяет сделать предположение, что метанол в среде ненасыщенных метиловых эфиров жирных кислот вступает в физическое взаимодействие с двойными связями эфиров (например, через образование водородных связей). Данный эффект является предметом дальнейших исследований.

Выводы

Таким образом, добавление азеотропообразователя при умеренных температурах приводит к интенсификации процесса алкоголиза, позволяя технологически отказаться в дальнейшем от использования пониженного давления в системе.

Список литературы

1. Mahmud H. Optimization of Esterification of Oleic acid and trimethylolpropane (TMP) and pentaerythritol (PE) / Mahmud H., Salimon J. // Conference: 2014 UKM FST postgraduate colloquium, Selangor (Malaysia), 2014.
2. Воронов М.С. и др. Физико-химические закономерности основно-каталитического алкоголиза алкиловых эфиров жирных кислот триметилпропаном. // Химическая промышленность сегодня.—2020.— №8.—С.76-79.

УДК 665.1.09

Савельев Е.А., Черепанова А.Д., Сапунов В.Н.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОРАЗЛАГАЕМОГО ПЛАСТИФИКАТОРА ПОЛИНИЛХЛОРИДА

Савельев Евгений Алексеевич – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; savevgenii@gmail.com.

Черепанова Анна Дмитриевна – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Сапунов Валентин Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

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

В статье рассмотрены физико-химические закономерности аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот, улучшение пластифицирующих свойств смеси продуктов в ходе окисления, реакция Байера-Виллигера, увеличение концентрации эфирных групп, применение биоразлагаемого сырья в полимерной промышленности, альтернатива пластификаторам на основе фталатов.

Ключевые слова: поливинилхлорид, метиловые эфиры жирных кислот, аэробное окисление.

PRODUCING BIODEGRADABLE PLASTICIZER OF POLYNYLCHLORIDE

Savel'ev E.A.¹, Cherepanova A.D.¹, Sapunov V.N.¹¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses physicochemical regularities of aerobic oxidation of methyl esters of fatty acids, improvement of the plasticizing properties of a mixture of products during oxidation, the Bayer-Villiger reaction, an increase in the concentration of ether groups, the use of biodegradable raw materials in the polymer industry, an alternative to plasticizers based on phthalates.

Key words: polyvinyl chloride, fatty acid methyl esters, aerobic oxidation.

Введение

Ввиду роста объёмов производства полимерных материалов и токсичности используемых пластифицирующих агентов на данный момент актуальна разработка биоразлагаемого пластификатора поливинилхлорида (ПВХ), который бы соответствовал принципам «зелёной» химии. Одними из таких соединений являются эпоксирированные эфиры соевого масла. Однако, они не нашли широкого применения в промышленности из-за низких пластифицирующих свойств. В нашей работе исходное сырьё представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК). Получение пластификатора проводили путём окисления МЭЖК кислородом воздуха в барботажной колонне. Смесь продуктов реакции содержит эпоксирированные производные МЭЖК и сложные эфиры с большим количеством сложноэфирных групп, чем в исходном сырье. Было установлено, что увеличение концентрации сложноэфирных групп происходит в ходе реакции Байера-Виллигера. Разработка технологии производства пластификаторов ПВХ, предложенная в этом исследовании, даёт возможность решить некоторые экологические проблемы, связанные с использованием пластификаторов на основе фталатов.

Экспериментальная часть

Окисление метиловых эфиров жирных кислот проводили в барботажной колонне (300 мм высота, 20 мм диаметр) при 80-100°C и подаче воздуха 5-30 мл/с в

течение 12-40 часов. В ходе протекания процесса фиксировалось изменение концентрации следующих компонентов смеси: метилолеата (С18:1), метиллинолеата (С18:2), гидропероксидов, эпоксидов и общего количества сложных эфиров. По окончании реакции измерялась критическая температура растворения (КТР) поливинилхлорида в образующейся смеси продуктов, по значению которой судили о пластифицирующей способности оксидата.

Было установлено, что с ростом полиненасыщенности исходных метиловых эфиров жирных кислот возрастает пластифицирующая способность оксидата. Результаты представлены в таблице 1. Из приведённых данных в таблице 1 следует, что увеличение доли эпоксирированных МЭЖК не снижает критическую температуру растворения полимера. Однако, обратная ситуация складывается с зависимостью КТР от массовой доли вторичных продуктов окисления. Наилучшие результаты наблюдаются для смеси МЭЖК льняного масла, однако данное сырьё более дорогостоящее, чем подсолнечное масло. Поэтому в дальнейшем исследовании были использованы метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла.

Известно, что одно из ключевых свойств пластифицирующего агента является способность растворять полимер [1], в нашем случае – поливинилхлорид. Поэтому, зачастую для оценки этого свойства используется КТР. В качестве «стандарта» пластифицирующих свойств был выбран диизоонилфтанат, обладающий критической температурой растворения ПВХ – 118°C.

Таблица 1. Критическая температура растворения ПВХ в смеси окисленных МЭЖК

МЭЖК	Конверсия ненасыщенных связей, %	Эпоксидированные производные, масс. %	Вторичные продукты, масс. %	КТР, °С
Оливкового масла	91	17,9	50,9	135
Подсолнечного масла	92	13,2	70,9	121
Льняного масла	87	14,9	68,3	118

Окисление проводилось при 110°С и подаче воздуха 20 мл/с.

Изучение процесса окисления позволило установить, что интенсивный рост накопления вторичных продуктов начинает наблюдаться при параллельном расходе гидропероксидов (ГП). Данный факт может свидетельствовать о том, что ГП выступают в роли интермедиатов образующихся вторичных продуктов. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

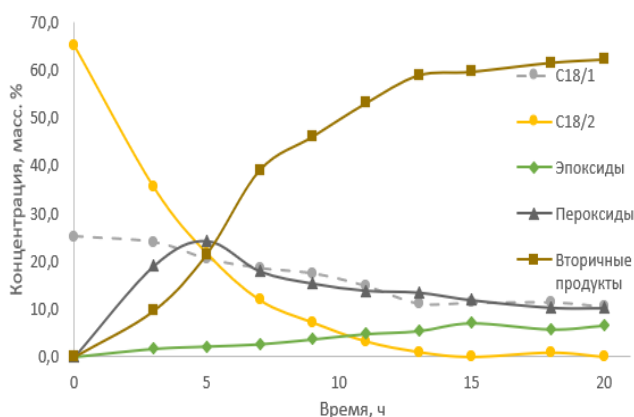


Рисунок 1. Изменение концентраций реагентов и продуктов при окислении МЭЖК подсолнечного масла при 110°С и подаче воздуха 20 мл/с

Стоит обратить внимание, что накопление вторичных продуктов протекающих процессов коррелирует с ростом эфирного числа. При этом происходит уменьшение критической температуры растворения ПВХ в смеси продуктов, как это показано на рисунке 2.

Как видно из приведённых данных, КТР уменьшается с ростом эфирного числа, оба параметра перестают меняться в интервале 18-20 часов. По всей видимости, это происходит из-за замедления реакции окисления, ввиду почти полного исчерпания ненасыщенный соединений в системе. Также, необходимо отметить линейную корреляцию между этими величинами, которая приведена на рисунке 3.

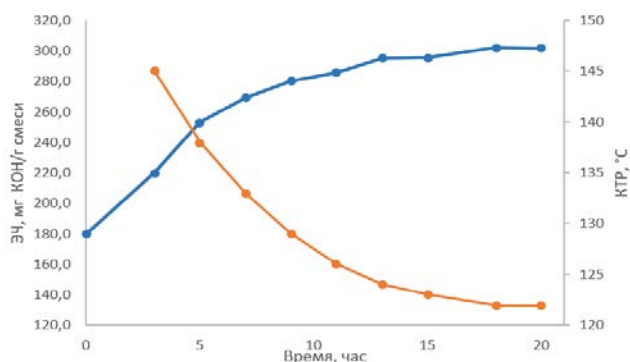


Рисунок 2. Изменение эфирного числа и критической температуры растворения поливинилхлорида в окисленных смесях МЭЖК подсолнечного масла при температуре 110°С и подаче воздуха 20 мл/с

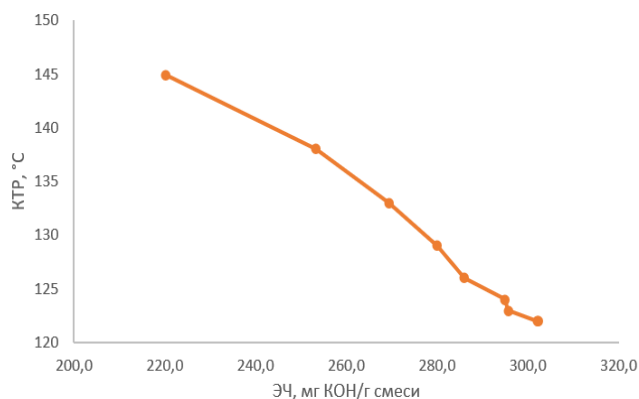


Рисунок 3. Зависимость критической температуры растворения ПВХ в продуктах аэробного окисления МЭЖК подсолнечного масла от эфирного числа

Как уже отмечалось ранее, в ходе протекания реакции наблюдалось возрастание эфирного числа, причём его резкое увеличение сопровождается уменьшением концентраций гидропероксидов и эпокси-производных МЭЖК. В связи с чем был предложен путь образования «новых» эфиров по реакции Байера-Виллигера и их структурная формула [2]. Механизм представлен на рисунке 4.

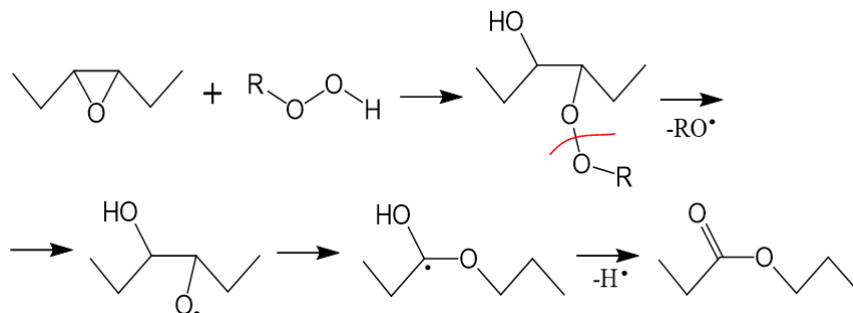


Рисунок 4. Радикальный механизм образования «новых» эфиров в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот по реакции Байера-Виллигера [2].

Из литературных источников известно, что в реакции Байера-Виллигера могут принимать участие и радикальные молекулы [3, 4]. Данный факт также указывает на возможность протекания вышеупомянутой реакции в исследуемом процессе.

Заключение

Результаты проведённых исследований говорят о том, что пластификатор для ПВХ может быть получен простым методом аэробного окисления МЭЖК. Продукты аэробного окисления метиловых эфиров жирных кислот способны растворять полимер даже без очистки и предварительной обработки. Также стоит отметить, что это метод не предполагает использования специальных дорогостоящих, и токсичных реагентов.

Другими словами, технология, которая может быть разработана по результатам этого исследования будет экологически чистой, так как основное сырьё – доступные в природе растительные масла.

Вследствие этого, полученный пластификатор ПВХ будет отвечать строгим экологическим требованиям, особенно по способности к биоразложению.

Список литературы

1. Thinius, K. *Chemie, Physik und Technologie der Weichmacher Germany*, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1963.
2. Cherepanova, A., Savel'ev, E., Alieva, L., Kuznetsova, I., & Sapunov, V. A New Green Method for the Production Polyvinylchloride Plasticizers from Fatty Acid Methyl Esters of Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2020, 97, №11, p. 1265-1272.
3. Б.Н. Тютюнников. *Химия жиров*. М.: Колос, 1992, 448 с.
4. Fukuda, O., Sakaguchi, S., & Ishii, Y. A new strategy for catalytic Baeyer–Villiger oxidation of KA-oil with molecular oxygen using N-hydroxyphthalimide // *Tetrahedron Letters*, 2001, 42, № 20, p. 3479–3481.

УДК 665.775.4

Строкова В.А., Зарубин П.И., Луганский А.И.

МОДИФИКАЦИЯ БИТУМНО ВЯЖУЩЕГО ДОБАВКОЙ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Строкова Валерия Александровна – бакалавр 4 года обучения кафедры основного органического и нефтехимического синтеза; strokova.lera42@gmail.com.

Зарубин Павел Игоревич – аспирант 3 года обучения кафедры основного органического и нефтехимического синтеза; acetoxime@gmail.com

Луганский Артур Игоревич – кандидат технических наук, ассистент кафедры основного органического и нефтехимического синтеза; lugasik@mail.ru

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

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

В статье рассмотрена актуальность применения полимерно-битумного вяжущего, а также показаны многочисленные преимущества полимерно-модифицированных битумов по сравнению с немодифицированными (долговечность, трещиностойкость, стойкость к колееобразованию, эластичность и др.). Представлены результаты экспериментов, в которых выявлялись зависимости показателей качества полимерно-битумного вяжущего от соотношения реагентов, полученного реакцией с малеиновым ангидридом при 150°C в течении 2 часов и вторичного полиэтилена низкой плотности при 180°C.

Ключевые слова: битум, полимерно-модифицированный битум, полимерно-битумное вяжущее, модификация, малеиновый ангидрид.

MODIFICATION OF BITUMINOUS BINDING ADDITIVE MALEIC ANHYDRIDE

Strokova V.A., Zarubin P.I., Luganski A.I.

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

The article discusses the relevance of using a polymer-bitumen binder, and also shows the numerous advantages of polymer-modified bitumen in comparison with unmodified ones (durability, crack resistance, rutting resistance, elasticity, etc.). The results of experiments are presented, in which the dependences of the quality indicators of the polymer-bitumen binder on the ratio of reagents obtained by the reaction with maleic anhydride at 150°C for 2 hours and secondary low-density polyethylene at 180°C were revealed.

Keywords: bitumen, polymer-modified bitumen, polymer-bituminous binder, modification, maleic anhydride.

Введение

Битум – один из старейших известных инженерных материалов. Он использовался в течение тысяч лет по-разному, например, в качестве клея, герметика, консерванта, гидроизоляции и связующего для дорожных покрытий. Это основной вид нефтяного вяжущего, применяемого в дорожной отрасли любого государства мира при строительстве и ремонте дорожных покрытий. Он является продуктом фракционной перегонки сырой нефти, но также встречается в самостоятельном виде в природных отложениях [1].

Фактически, химический состав производимого битума очень сложен и изменчив, а свойства получаемого битума тесно связаны с источниками сырой нефти и процессами нефтепереработки. При использовании битума для производства асфальтобетонных смесей не всегда удается создать материал, полностью удовлетворяющий по своим эксплуатационным характеристикам потребителям. В частности, битум обычно характеризуется плохой адгезией и пластичностью, а также низкой температурой плавления, что приводит к плохой прочности дорожного покрытия [2].

Вследствие быстрого развития возросшая транспортная нагрузка, более высокий объем движения и недостаточное техническое обслуживание привели ко многим серьезным

повреждениям (например, колееобразованию и растрескиванию) дорожных покрытий. Чтобы получить битум повышенного качества, все большее число исследователей также начали уделять внимание модификации битума [1]. Ведь модифицированный битум отличается повышенной гибкостью и более длительным сроком службы, а также имеет более низкую температуру хрупкости и более высокую температуру размягчения [2].

У всех модификаторов есть свои положительные и отрицательные стороны, и выбор оптимальной добавки ограничивается не только ее влиянием на свойства битумного материала, но и экономическими выгодами, применимостью технологического процесса в конкретном случае, удобством использования. В последнее время особенно остро стоит проблема загрязнения окружающей среды, в связи с этим экологичность процесса модификации также является одним из важнейших определяющих факторов при подборе модификатора. Особенно экологически выгодным является использование вторичного сырья в качестве добавок.

Основная цель исследования – разработка состава полимерно-битумного вяжущего, соответствующего требованиям ГОСТ Р 52056 – 2003 из битума марки БНД 50/70 по ГОСТ 33133—2014, с использованием малеинового ангидрида и добавкой вторичного полиэтилена.

Для достижения требуемой цели были поставлены задачи: разработка методики приготовления полимерно-битумного вяжущего с использованием малеинового ангидрида и добавкой вторичного полиэтилена; определение оптимального соотношения компонентов: битума, модификатора и гудрона; выбор модификатора, обеспечивающего наименьшую себестоимость ПБВ или высокое качество готового продукта.

Экспериментальная часть

В последние годы использование переработанных полимеров было признано для модификации битума из-за их экономичности и экологической выгоды при изготовлении кровельной мембраны и дорожного покрытия. В зависимости от своей природы переработанные полимеры могут влиять на реологические свойства битума на заданном уровне в микронизированной форме и при оптимальных условиях смешивания. Одна из проблем, решаемых в системе, – несовместимость переработанных полимеров и битума. Когда рециркулируемые полимеры добавляются в битум, разделение фаз, вероятно, будет происходить из-за их высокой молекулярной массы, а также из-за недостаточности мальтенов для сольватации. В результате образуются гетерогенные смеси без когезии и пластичности. Следовательно, в системе возникает плохая стабильность при хранении, что делает ее непригодной для использования в кровельных, тротуарных и других видах промышленности. Совместимость компонентов в системах может быть улучшена либо озонированием и химическим закреплением/прививкой реакционноспособных мономеров к рециркулируемым

полимерам/функционализацией рециркулируемых полимеров, либо модификацией битума реактивными частицами с образованием связанной с полимером битумной системы. Эти системы, однако, требуют адекватной реологической стабильности для получения удовлетворительной стойкости смеси в условиях использования.

В настоящем исследовании переработанный полиэтилен низкой плотности (LDPE) был использован в качестве частичной замены первичных полимеров в модифицированном полимером битуме. Добавление переработанных полимеров в битум не может улучшить его низкотемпературную гибкость. Чтобы добиться такого поведения, была разработана восстанавливаемая битумная композиция с рециркулированным полиэтиленом и малеиновым ангидридом. Ожидается, что малеинированный битум (битум с присоединенной группой малеинового ангидрида) обеспечивает адекватную стабильность при хранении для системы за счет образования химических взаимодействий между ангидридной (малеиновой) функциональностью битума и поверхностными гидроксильными группами LDPE [3].

Характеристика исходных веществ. Битум.

Битумы – вещества, представляющие собой коллоидные дисперсные системы, состоящие из сложной смеси высокомолекулярных углеводов и их производных, содержащих кислород, серу, азот и металлы. Для модификации был взят битум марки БНД 50/70, произведенный «Московским нефтеперерабатывающим заводом».

Свойства исходного битума БНД 50/70 предоставлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства исходного БНД 50/70

Параметр	Методика	Норма ГОСТ	Значение
Температура размягчения по кольцу и шару, °С, не ниже	По ГОСТ 33142	51	48,4
Глубина проникновения иглы при 25°С, мм ⁻¹	По ГОСТ 33136	51-70	65
При 0°С, мм ⁻¹		Не менее 18	–
Растяжимость при 25°С, см ⁻¹	По ГОСТ 33138	60	–
При 0°С, см ⁻¹		3,5	–
Температура хрупкости, °С	По ГОСТ 11507 с дополнением по п.6.3 настоящего стандарта	-16	–

Модификаторы.

В работе использовался малеиновый ангидрид и полиэтилен. Малейновый ангидрид (МА) – ненасыщенное циклическое соединение с молекулярной формулой C₄H₂O₃. Он широко используется в качестве модификатора битума и битумно-полимерного компатибилизатора. Взаимодействие малеинового ангидрида с битумом характеризуется сложными механизмами (сополимеризация с молекулами битума или реакция Дильса-Альдера). Химическая модификация битума малеиновым ангидридом повышает

трещиностойкость при низкой температуре и когезионную прочность при высокой. Из переработанного полиэтиленового вторсырья получают хороший гранулированный материал, который по качественным характеристикам не уступает сырью из первичного полиэтилена. Каждая гранула вторичного ПВД имеет низкую плотность и обладает такой же разветвленной структурой молекул, что и до обработки.

Он крайне популярен за счет своей дешевизны, нетоксичности, эластичности, стойкости к агрессивным факторам окружающей среды. Для

производства вторичных гранул ПВД, как правило, используют упаковочную и пищевую пленку, обрезки и брак производства пакетов, бытовые полиэтиленовые отходы, получаемые с сортировочных заводов.

Характеристика продукта.

Полимерно-битумное вяжущее (ПБВ) представляет собой однородную массу черного цвета, состоящую из нефтяных дорожных битумов, полимеров, модификаторов и гудрона.

Срок службы дорожных покрытий, построенных с применением полимерно-битумных вяжущих, в 2-3 раза превышает срок эксплуатации покрытий, построенных с использованием обычных дорожных битумов.

Технические требования и нормы для ПБВ 60 представлены в ГОСТ Р 52056-2003.

Методика проведения процесса.

Для осуществления процесса используют реактор, представляющий собой термостойкий стакан объемом 0,8 л, снабженный перемешивающим устройством; также осуществлен подвод тепла и его регулирование с помощью термопары.

Смесь битума разогревается до температуры 150°C и тщательно перемешивается со скоростью 1500 об/мин. После достижения требуемой температуры постепенно вводится малеиновый ангидрид и продолжается нагрев до температуры модификации (150°C) в течение 2 часов, после вводится другой полимер (полиэтилен вторичный) и продолжается нагрев до 180°C в течение 2 часов. Схема установки получения битума периодического действия изображена на рисунке 1. Экспериментальные данные.

Для определения наиболее эффективного состава ПБВ 60 был проведен ряд экспериментов, в которых выявлялись зависимости показателей качества ПБВ от соотношения реагентов: битума, модификатора (малеинового ангидрида) и гудрона. Постоянными параметрами системы оставались температура, объем смеси, скорость перемешивания.

Были проведены анализы по основным показателям, предъявляемым к ПБВ: температура размягчения; глубина проникновения иглы при 25°C; растяжимость при 25°C.

Таблица 2 – Показатели параметров качества полимерного-битумного вяжущего

Результаты экспериментов	Полученное ПБВ			ГОСТ			масс. %
	Киш	Пенетрация	Растяжимость	Киш	Пенетрация	Растяжимость	
82% ПБВ (0,82% МА и 2,46% ПЭ) и 18% гудрона	54,1	50	316	54	60	250	0,82
1% МА; 3% ПЭ	67,8	31	124	54	60	250	1
78% ПБВ (1,56% МА и 2,34% ПЭ) и 22% гудрона	53,8	52	268	54	60	250	1,56
2% МА; 3% ПЭ	64,5	35	97	54	60	250	2
2% МА; 5% ПЭ	72,9	26	33	54	60	250	2
3% МА; 3% ПЭ	68,9	27	91	54	60	250	3

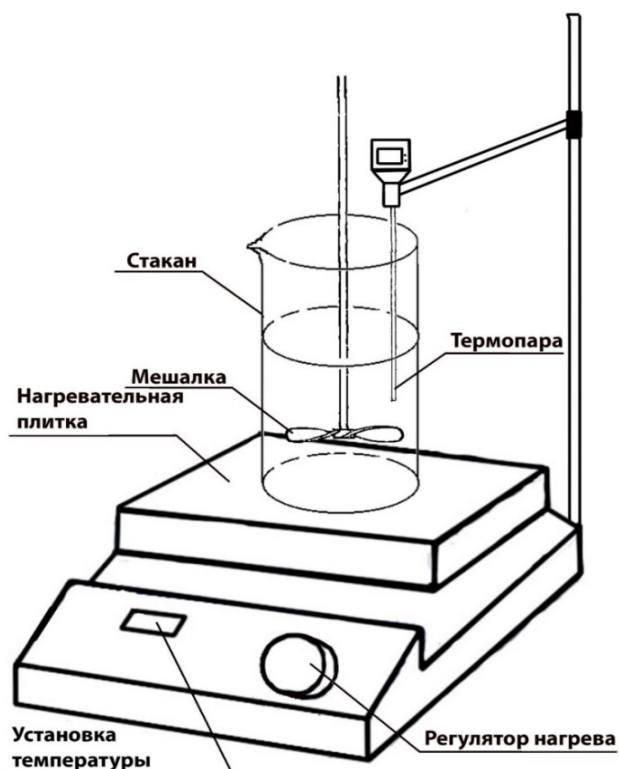


Рисунок 1 – Схема установки модификации битума

Для изучения влияния малеинового ангидрида на свойства ПБВ была приготовлена полимерно-битумная композиция, конкретное содержание каждого компонента (битума; полиэтилена; малеинового ангидрида; гудрона) указано в таблице 2.

Результаты экспериментов для каждого образца битума, модифицированного малеиновым ангидридом и вторичным полиэтиленом низкой плотности, также приведены в сводной таблице 2, рядом указаны показатели ГОСТ.

Также был проведен ряд экспериментов с добавлением гудрона, чтобы понизить температуру размягчения и поспособствовать увеличению растяжимости. Данные об экспериментах также представлены в таблице 2.

Для более наглядного представления результатов опытов построены графики зависимости параметров качества от содержания модификатора (рисунки 2-4).

Битум является аморфным веществом, у которого нет определенной температуры плавления: переход из твердого состояния в жидкое характеризует температура размягчения (рис.2).

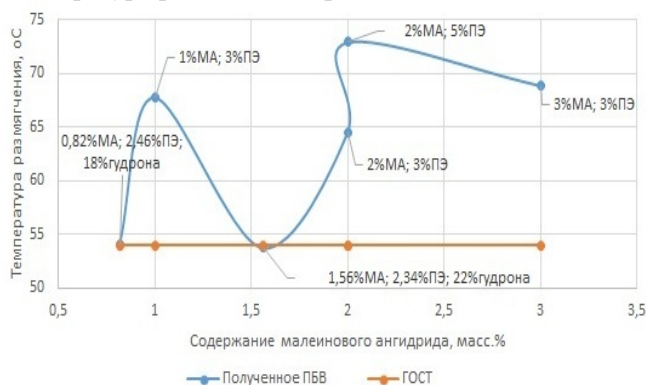


Рисунок 2 – Зависимость температуры размягчения от содержания малеинового ангидрида

Для определения ее значения, как правило, применяется метод «кольца и шара» (битум, находящийся в кольце определенного размера, размягчается в условиях эксперимента и перемещается под действием стального шарика вниз, пока не коснется пластинки).



Рисунок 3 – Зависимость пенетрации от содержания малеинового ангидрида при 25°C

По графику (рис.2) видно, что в ходе проведенных экспериментов была достигнута требуемая температура размягчения, соответствующая ГОСТу. Твердость битума позволяет оценить пенетрацию (глубина проникновения иглы под действием определенной нагрузки, определяемая, как правило, при 0 и 25°C).

Пенетрацию определяют пенетрометром, устройство которого и методика испытания даны в ГОСТ 11501—78; испытание на проникновение проводили при условии приложения груза массой 100 г в течение 5 с при 25 °С и указывали в десятых долях миллиметра (рис.3).

По графику (рис.3) видно, что в ходе нашей работы не было достигнуто требуемого значения пенетрации.

Растяжимость (дуктильность): показатель, характеризующий расстояние, при котором

растягиваемый с постоянной скоростью образец битума вытягивается в нить до разрыва (рис.4).

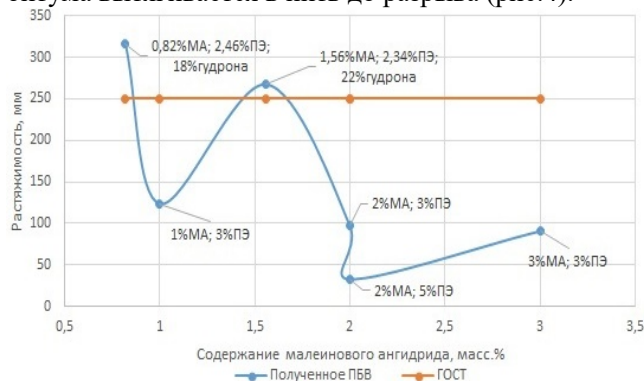


Рисунок 4 – Зависимость растяжимости от содержания малеинового ангидрида при 25°C

Растяжимость битумов при 25 °С имеет максимальное значение, отвечающее их переходу от состояния ньютоновской жидкости к структурированной. Чем больше битум отклоняется от ньютоновского течения, тем меньше его растяжимость при 25°C, но достаточно высока при 0°C. Битум должен обладать повышенной растяжимостью при низких температурах (0 и 15°C) и умеренной при 25°C.

В нескольких экспериментах мы добились требуемого значения растяжимости, это можно увидеть на графике (рис.4).

Заключение

Результаты показывают, что малеинированный битум может быть эффективно использован в качестве альтернативы базовому битуму для минимизации разделения фаз за счет его связывания с вторичным полиэтиленом низкой плотности и, следовательно, обладает улучшенными характеристиками во время хранения и применения.

В ходе работы не было выявлено оптимального соотношения агентов, однако заложен фундамент для дальнейшего изучения данной темы. При использовании битума, модифицированного малеиновым ангидридом, восстанавливаемые смеси, состоящие из переработанного полиэтилена низкой плотности, показали адекватную температуру размягчения и значения растяжимости, однако показатель пенетрации ниже требуемого.

Ожидается, что стабильность при хранении этих смесей будет более стабильной при их обработке в коллоидной мельнице, поэтому стоит продолжать работу в этом направлении.

Список литературы

- Zhu, J., Birgisson, B., Kringos, N. (2014) «Polymer modification of bitumen: Advances and challenges».
- Serhiy Pyshyev, Volodymyr Gunka, Yuriy Grytsenko and Michael Bratychak. Polymer modified bitumen (2016).
- B. Singh, Lokesh Kumar, M. Gupta, G. S. Chauhan. Polymer-Modified Bitumen of Recycled LDPE and Maleated Bitumen (2012).

УДК 547-304.9; 547-304.2

Щукина А.А., Тарасенко О.В., Зубенко А.Д., Федорова О.А.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОНОВ КАК КОМПОНЕНТОВ РАДИОФАРМПРЕПАРАТОВ

Щукина Анна Алексеевна – аспирант, младший научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, д. 28; annbakhareva@yandex.ru.
Тарасенко Оксана Владимировна – обучающаяся кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; старший лаборант, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Зубенко Анастасия Дмитриевна – кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

Федорова Ольга Анатольевна – доктор химических наук, профессор ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»; заведующий лабораторией фотоактивных супрамолекулярных систем, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова.

В данной статье рассмотрен синтез новых макроциклических лигандов для радиофармпрепаратов, содержащих пиридинные, пиколинатные и карбоксильные хелатирующие группы. Подобрана и оптимизирована методика восстановления амидных групп макроциклического фрагмента. Комплексообразующие свойства полученных лигандов будут исследованы на следующих этапах работы.

Ключевые слова: хелатор, комплексон, восстановление, азакраун-эфир, радиофармпрепарат, хелатирующая группа.

PREPARATION OF NEW MACROCYCLIC COMPLEXONS AS COMPONENTS OF RADIOPHARMACEUTICALS

Shchukina A.A.¹, Tarasenko O.V.^{1,2}, Zubenko A.D.¹, Fedorova O.A.^{1,2}¹ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation² D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

This article discusses the synthesis of new macrocyclic ligands for radiopharmaceuticals containing pyridyl, picolinate and carboxyl chelating groups. A procedure for the reduction of amide groups of a macrocyclic fragment was selected and optimized. The complexing properties of the obtained ligands will be investigated at the next stages of the work. Key words: chelator, complexone, reduction, azacrown-ether, radiopharmaceutical, chelating group.

В настоящее время во всем мире продолжает расти заболеваемость злокачественными видами рака. Как правило, лечение в данном случае может проводиться одним или комбинацией нескольких методов: хирургическое вмешательство, химиотерапия и лучевая терапия [1]. Одним из современных методов лучевой терапии и диагностики является использование радиофармпрепаратов. Радиофармацевтические препараты - это соединения, содержащие в своем составе радионуклиды, и обычно используемые в ядерной медицине для диагностики или терапии онкологических заболеваний. Практически все радиофармпрепараты вводятся внутривенно [2]. И терапия, и диагностика онкологических заболеваний с использованием радиофармпрепаратов основываются на таргетной доставке радионуклида к больным тканям. Радионуклиды не могут напрямую соединяться с векторной биомолекулой. Это достигается с использованием бифункциональных комплексон (БФК). Такие комплексоны должны образовывать стабильный комплекс с радионуклидом, а также

ковалентно связываться с помощью функциональной группы с биологическим вектором [3] (Рис. 1).

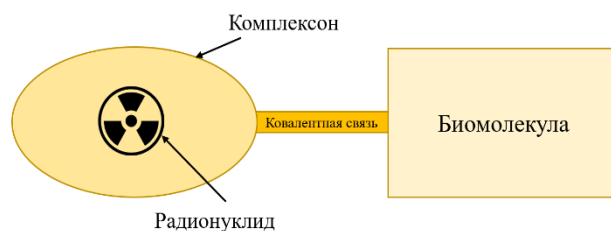


Рис. 1. Схематическое строение радиофармпрепарата

Координационная химия радионуклида определяет геометрию и стабильность в растворе образуемого комплекса. Радионуклиды имеют различные координационные свойства, поэтому требуются БФК с различными донорными группами и определенным строением [2].

Отсутствие комплексон для многих радионуклидов, а также ряд недостатков уже применяемых на практике комплексон (например, производные макроциклического комплексона ДОТА

и ациклического лиганда ДТПА имеют такие недостатки как медленное комплексообразование и кинетическая лабильность) ставит задачу поиска новых комплексонов с подходящими свойствами, а именно способными быстро образовывать стабильные комплексы с металлом при комнатной температуре в водной среде. Как известно, макроциклические лиганды медленно образуют комплексы, но обладают высокой устойчивостью *in vivo*. Ранее нами были получены макроциклические комплексоны, содержащие в своем составе амидные фрагменты, которые придают молекуле, с одной стороны, структурную жесткость, но, с другой стороны, приводят к понижению констант устойчивости образуемых комплексов с катионами металлов [4, 5]. В данной работе была поставлена цель оптимизировать методику восстановления амидных групп макроциклического фрагмента и синтезировать новые пиридинсодержащие макроциклические комплексоны с пиридинными, пиколиновыми и карбоксильными хелатирующими группами, способными образовывать устойчивые комплексы с ионами различных металлов.

На первом этапе работы с целью получения макроциклов различного размера проводили реакцию макроциклизации из диэфира 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и триэтилентетрамина и тетраэтиленпентамина,

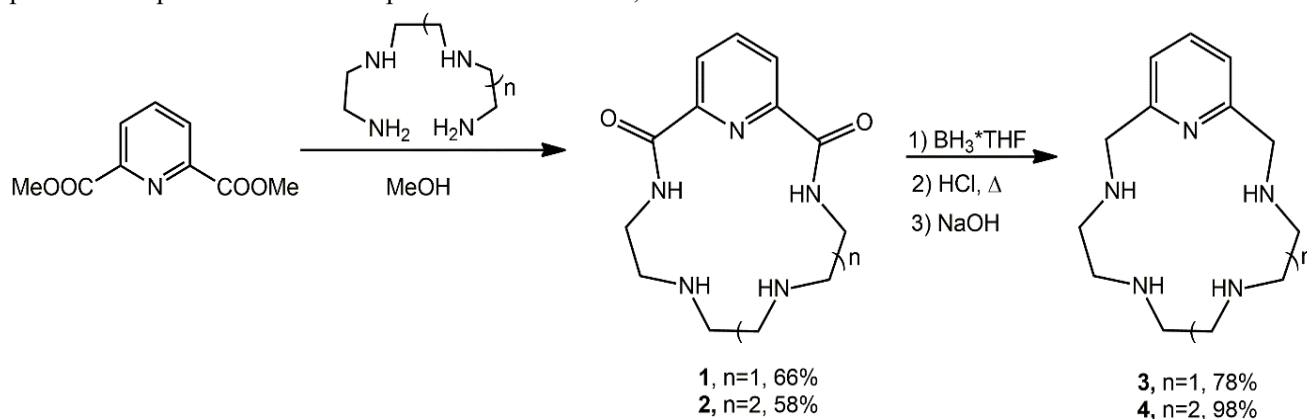


Рис. 2. Получение пиридинакраун-соединений.

На следующем этапе работы проводился синтез хелатных производных. В качестве хелатирующих групп были рассмотрены пиридинные, карбоксильные и пиколиновые. Пиридинные группы в качестве хелатирующих представляют интерес, поскольку гетероциклические атомы азота мягкие с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона и хорошо координируют мягкие катионы тяжелых металлов и могут проявлять к ним селективность. Карбоксильные группы обеспечивают более прочное связывание катиона за счет кулоновских сил. Пиколиновые группы содержат в своем составе как жесткие донорные атомы кислорода, так и мягкие гетероциклические, способные действовать одновременно при координации катиона металла. Поэтому особенности их комплексообразующих свойств представляют большой интерес.

соответственно. Синтез проводили в метаноле при комнатной температуре. Обычного использования солей щелочных металлов при макроциклизации в данной реакции не требуется. Для получения макроциклов, не содержащих амидных групп, нами были проанализированы несколько методик восстановления. Так, при восстановлении макроцикла **1** боргидридом натрия в метаноле восстановления практически не происходит, в спектре ЯМР ^1H наблюдается исходное вещество. При восстановлении алюмогидридом лития в ТГФ восстановление протекает по ароматическому кольцу. Удалось провести реакцию восстановления с 20-кратным избытком комплекса борана в тетрагидрофуране при пониженной температуре в атмосфере аргона с последовательными кипячением в метаноле, чтобы нейтрализовать избыток борана, и соляной кислоте. При этом восстановление макроцикла **2** с 20-кратным избытком комплекса борана в тетрагидрофуране протекало не полностью, в спектре ЯМР наблюдался избыток исходного вещества. При использовании 40-кратного избытка в ^1H ЯМР-спектре наблюдалась смесь исходного краун-соединения и продукта в соотношении 1:1. Реакция протекает до конца в присутствии 60-кратного избытка комплекса борана в тетрагидрофуране (Рис. 2).

Введение пиридинных групп осуществлялось путём N-алкилирования восстановленного краун-соединения **3** 2-хлорметилпиридином в присутствии избытка карбоната калия при кипячении в ацетонитриле. Карбоксильное производное **4** было получено при алкилировании крауна *tert*-бутиловым эфиром бромуксусной кислоты с последующим гидролизом *tert*-бутиловых сложноэфирных групп при кипячении в воде. Пиколиновые группы были введены с использованием метилового эфира 6-(хлорметил)пиколиновой кислоты и последующим гидролизом сложноэфирных групп в щелочных условиях с получением целевого комплексона **7** (Рис.3).

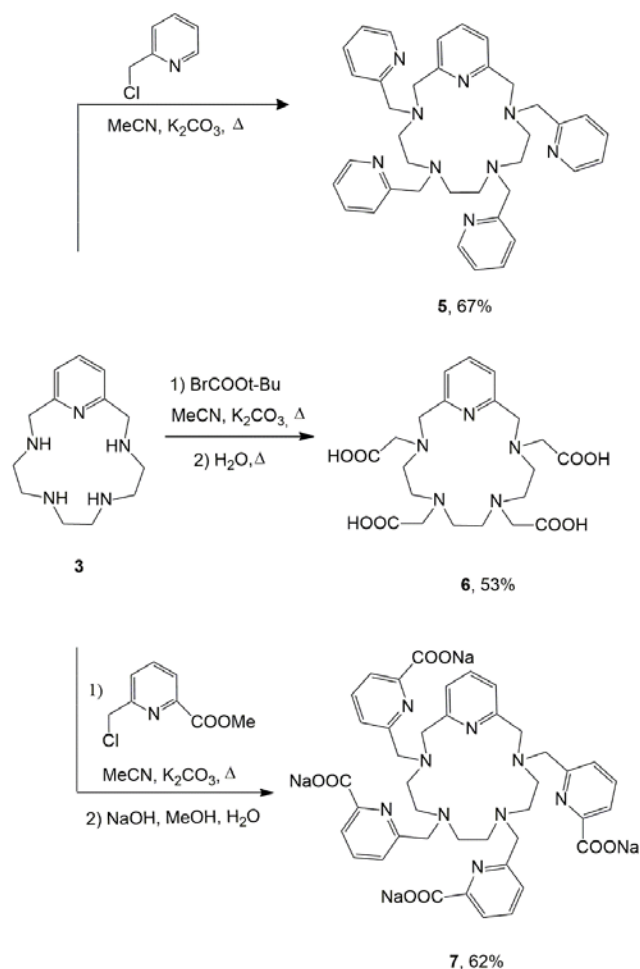


Рис. 3. Синтез комплексов.

Таким образом, в результате работы была подобрана и оптимизирована методика восстановления амидных групп пиридинсодержащих макроциклов. Была получена серия новых макроциклических комплексов с пиридинными, пиколинатными и карбоксильными хелатирующими

группами. На следующих этапах работы будет проводиться исследование комплексообразующих свойств полученных соединений с катионами тяжелых металлов и радионуклидов различными методами физико-химического анализа.

Синтез и исследования выполнены при финансовой поддержке гранта РФФ № 16-13-10226, подтверждение структуры полученных соединений проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН.

Список литературы

1. Jamous M., Haberkorn U., Mier W. Synthesis of peptide radiopharmaceuticals for the therapy and diagnosis of tumor diseases// *Molecules*. – 2013. – Vol. 18. – P. 3379 - 3409.
2. Liu S. The role of coordination chemistry in the development of target-specific radiopharmaceuticals// *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – Vol. 33. – P. 445-461.
3. Egorova B.V., Fedorova O.A., Kalmykov S.N. Cationic radionuclides and ligands for targeted therapeutic radiopharmaceuticals// *Russ. Chem. Rev.* – Vol. 88. – P. 901.
4. Бахарева А. А., Зубенко А. Д., Федорова О. А. Разработка новых хелаторов для радиофармпрепаратов // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2019. — Т. 33, № 7. — С. 18–20.
5. Зубенко А. Д., Бахарева А. А., Федорова О. А. Разработка компонентов радиофармпрепаратов на основе пиридинсодержащих азкараун-соединений // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2018. — Т. 32, № 5. — С. 35–37.

УДК 547.781.1

Ягушова М.А., Бормотов Н.И., Серова О.А., Шишкина Л.Н., Перевалов В.П., Никитина П.А.

СИНТЕЗ, ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧНОСТИ И ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ В ОТНОШЕНИИ ВИРУСА ОСПОВАКЦИНЫ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ 2-АРИЛ-1-ГИДРОКСИ-4-МЕТИЛИМИДАЗОЛ-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Ягушова Мария Александровна, обучающийся 2 курса магистратуры факультета нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева

Бормотов Николай Иванович, к.б.н., заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ГНЦ ВБ «Вектор»

Серова Ольга Алексеевна, н.с. отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ГНЦ ВБ «Вектор»

Шишкина Лариса Николаевна, д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ГНЦ ВБ «Вектор»

Перевалов Валерий Павлович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева

Никитина Полина Андреевна, к.х.н., н.с. лаборатории фотоактивных супрамолекулярных систем ИНЭОС РАН, доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д.И. Менделеева E-mail: polinandrevna@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., 9

Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», Россия,
630559, Новосибирская обл., р.п. Кольцово

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Москва, Россия
119991, Москва, ул. Вавилова, 28

В продолжение нашего поиска молекул, обладающих противовирусной активностью в отношении вируса осповакцины, был синтезирован ряд новых производных этилового эфира 1-гидрокси-4-метил-2-фенилимидазол-5-карбоновой кислоты. Были оценены их цитотоксичность и вирусингибирующая активность в отношении вируса осповакцины. Показана перспективность данных соединений для дальнейшей разработки противовирусных препаратов в отношении ортопоксвирусов.

Ключевые слова: 2-арилимидазолы, 1-гидроксиимидазолы, вирус осповакцины, противовирусная активность, цитотоксичность

SYNTHESIS, EVALUATION OF CYTOTOXICITY AND ANTIVIRAL ACTIVITY AGAINST VACCINIA VIRUS OF ETHYL 2-ARYL-1-HYDROXY-4-METHYLIMIDAZOL-5-CARBOXYLATES

Yagushova M.A.¹, Bormotov N.I.², Serova O.A.², Shishkina L.N.², Perevalov V.P.¹, Nikitina P.A.^{1,3},

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

² State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region

³ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Science, Moscow, Russia

As a continuation of our search for small molecules possessing antiviral activity against Vaccinia virus, a series of new ethyl 1-hydroxy-4-methyl-2-phenylimidazole-5-carboxylates was synthesized. Their cytotoxicity and antiviral activity against Vaccinia virus were estimated. Availability of this kind of structures for the further search for antiviral compounds against orthopoxviruses was demonstrated.

Key words: 2-arylimidazoles, 1-hydroxyimidazoles, Vaccinia virus, antiviral activity, cytotoxicity

Так как натуральная оспа была полностью ликвидирована более 40 лет назад [1], и вскоре после этого прекратилась и соответствующая массовая вакцинация населения, большая часть людей в настоящее время не обладает иммунитетом против инфекций, вызываемых ортопоксвирусами [2,3]. Вследствие этого всё чаще встречаются случаи заражения человека такими зоонозными инфекциями, как оспа обезьян или оспа коров [4]. При этом на сегодняшний день из трех препаратов, ранее одобренных FDA (Food and Drug Administration, Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов, США), только один препарат Тековиримат (Tecovirimat, ТРОХХ), созданный на основе химического соединения ST-246 (4-трифторметил-N-(3,3а,4,4а,5,5а,6,6а-октагидро-1,3-диоксо-4,6-

етеноциклопроп[ф]изоиндол-2(1H)ил)бензамид), был зарегистрирован для лечения натуральной оспы и других заболеваний, вызываемых ортопоксвирусами [5]. В России был разработан его аналог – НИОХ-14 [6]. Этот ограниченный набор препаратов является основной предпосылкой поиска новых органических молекул, обладающих вирусингибирующей активностью в отношении данного рода вирусов.

Ранее [7] нами было обнаружено, что производные 1-гидрокси-2-(2-гидроксифенил)имидазола обладают перспективной активностью в отношении вируса осповакцины. В продолжение этого исследования нами было синтезировано три новых производных этилового эфира 1-гидрокси-4-метил-2-фенилимидазол-5-карбоновой кислоты **1a-c**, отличающихся заместителями в бензольном фрагменте в положении 2 имидазола (Схема 1).

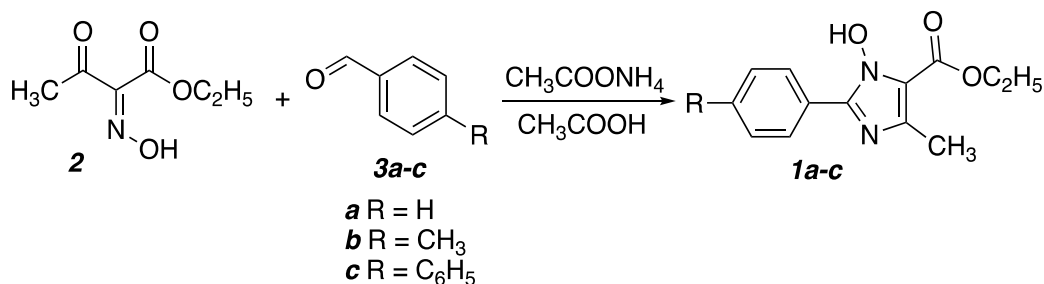


Схема 1. Синтез новых этиловых эфиров 2-арил-1-гидрокси-4-метилимидазол-5-карбоновых кислот.

Новые производные 1-гидроксиимидазола **1a-c** были получены конденсацией оксима **2** с бензальдегидами **3a-c** и ацетатом аммония в ледяной уксусной кислоте. Температурные условия реакции варьировались (Таблица 1). Контроль за ходом реакции вели с помощью тонкослойной хроматографии, продолжая выдержку до исчезновения пятна исходного альдегида.

Таблица 1. Выходы 1-гидроксиимидазолов **1a-h**

№	R	Температура выдержки,	Время выдержки	Выход, %.
<i>1a</i>	H	40-50 °C	8 часов	38
<i>1b</i>	4-CH ₃	комнатная	10 дней	2
<i>1b</i>	4-CH ₃	50-60 °C	15 часов	57
<i>1b</i>	4-CH ₃	кипение	1 час	-
<i>1c</i>	4-C ₆ H ₅	комнатная	7 дней	7
<i>1c</i>	4-C ₆ H ₅	50-60 °C	17 часов	72

Оптимальным является проведение данной реакции при нагревании, при температуре 50-60 °C. Попытки проведения конденсации при комнатной температуре привели к значительному увеличению

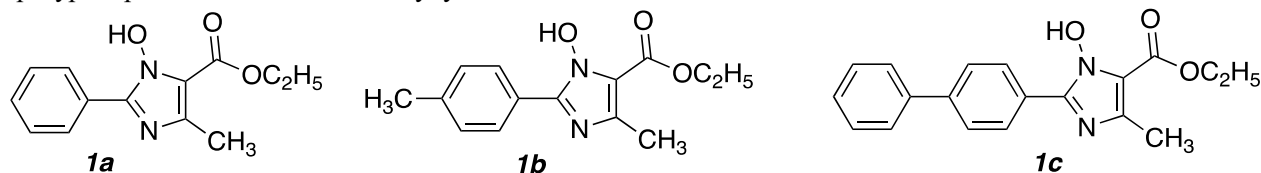


Схема 3. Структуры исследованных 1-гидроксиимидазолов.

В Таблице 2 приведены предварительные результаты испытаний активности против вируса осповакцины на культуре клеток Vero 1-гидроксиимидазолов **1a-c** и данные для ранее исследованного производного **1d** (Схема 4).

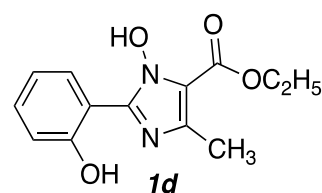


Схема 4. Структура ранее изученного этилового эфира 1-гидрокси-2-(2-гидроксифенил)-4-метилимидазол-5-карбоновой кислоты **1d**.

Таблица 2. Противовирусная активность 1-гидроксиимидазолов **1a-c** в отношении вируса осповакцины (штамм Копенгаген) в культуре клеток Vero.

Соединение	TC ₅₀ , мкг/мл	IC ₅₀ , мкг/мл	SI (TC ₅₀ /IC ₅₀)	Примечание
<i>1a</i>	42.179	Н.а.	--	
<i>1b</i>	>100	4.208	>23.7	
<i>1c</i>	19.9	4.349	4.6	
<i>1d</i>	478±27.15	4.07	118.53±10.38	[7]
Цидофовир (препарат сравнения)	275.72±2.04	10.03±0.63	27.60±1.56	[7]

Примечание к таблице: TC₅₀ – 50%-я токсическая концентрация препарата, при которой разрушается 50% клеток неинфицированного монослоя; IC₅₀ – 50%-я вирусингибирующая концентрация препарата, при которой сохраняется 50% клеток инфицированного монослоя; SI – индекс селективности препарата, отношение TC₅₀/IC₅₀; Н.а. – нет активности.

Соединение **1a** не обладает вирусингибирующей активностью и достаточно цитотоксично. Вирусингибирующая активность в отношении вируса осповакцины соединений **1b-d** примерно одинакова и сравнима с проявляемой активностью допущенного к клиническим исследованиям препарата Цидофовир [5]. При этом 2-([1,1'-бифенил]-4-ил)-1-гидроксиимидазол **1c** является цитотоксичным.

По-видимому, для того, чтобы производные этиловых эфиров 1-гидрокси-4-метилимидазол-5-карбоновой кислоты проявляли вирусингибирующую активность в отношении вируса осповакцины, важно наличие заместителя в арильном (бензольном) фрагменте в положении 2 имидазола. При этом, вероятно, структура этой функциональной группы оказывает влияние на проявляемую цитотоксичность: так, «дополнительное» ароматическое кольцо бифенила в случае соединения **1c** привело к возрастанию цитотоксичности.

Для наиболее перспективного из трёх новых синтезированных производных 1-гидроксиимидазола **1a-c** – этилового эфира 1-гидрокси-4-метил-2-(4-метилфенил)имидазол-5-карбоновой кислоты **1b** – индекс селективности составляет 23.7.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

1. Маренникова С.С., Щелкунов С.Н. Патогенные для человека ортопоксвирусы / М.: КМК Scientific Press Ltd., 1998. 375 с.
2. Gallwitz S., Schutzbank T., Heberling R.L., Kalter S.S., Galpin J.E. Smallpox: Residual Antibody after Vaccination // J. Clin. Microbiol. 2003. Vol. 41. P. 4068-4070.
3. Shchelkunov S.N. Emergence and reemergence of smallpox: The need for development of a new generation smallpox vaccine // Vaccine. 2011. 29S. D49-D53.
4. Silva N.I.O., de Oliveira J.S., Kroon E.G., Trindade G.d.S, Drumond B.P. Here, There, and Everywhere: The Wide Host Range and Geographic Distribution of Zoonotic Orthopoxviruses // Viruses. 2021. Vol. 13. 43.
5. Yu J., Raj S.M. Efficacy of three key antiviral drugs used to treat orthopox infections: a systematic review // Global Biosecurity. 2019. Vol. 1. P. 41-52.
6. Mazurkov O.Yu., Kabanov A.S., Shishkina L.N., Sergeev A.A., Skarnovich M.O., Bormotov N.I., Skarnovich M.A., Ovchinnikova A.S., Titova K.A., Galahova D.O., Bulychev L.E., Sergeev A.A., Taranov O.S., Selivanov B.A., Tikhonov A.Ya., Zavjalov E.L., Agafonov A.P., Sergeev A.N. New effective chemically synthesized anti-smallpox compound NIOCH-14 // J. Gen. Virol. 2016. Vol. 97. P. 1229-1239.
7. Никитина П.А., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Тихонов А.Я., Перевалов В.П. Синтез и противовирусная активность в отношении вируса осповакцины 1-гидрокси-2-(2-гидроксифенил)имидазолов // Изв. АН. Сер. хим. 2019. №3. С. 634-637.
8. Nikitina P.A., Kuz'mina L.G., Perevalov V.P., Tkach I.I. Synthesis and study of prototropic tautomerism of 2-(3-chromenyl)-1-hydroxyimidazoles // Tetrahedron. 2013. Vol. 69. № 15. P. 3249-3256.

Технология химико-фармацевтических средств

УДК 547.657:66.095.1

Антонов Г.А., Семчукова М.И., Ткаченко С.В., Ощепков М.С.

СИНТЕЗ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ НА ОСНОВЕ 1,8-НАФТАЛИМИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕВУЮ АМИНОГРУППУ

Антонов Глеб Алексеевич – студент 5 курса специалитета факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов; helghan.man@gmail.com.

Семчукова Марина Игоревна – аспирант 4 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

Ткаченко Сергей Витальевич – к.х.н., доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Ощепков Максим Сергеевич – к.х.н., доцент, и.о. заведующего кафедрой химии и технологии биомедицинских препаратов;

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

В статье рассмотрены методы получения различных флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимида, содержащих концевую аминогруппу для возможности ковалентного введения в структуру сополимера молочной и гликолевой кислот для создания меченных наночастиц. Описаны разработанные методики синтеза алкоксипроизводных 1,8-нафталимида из 1,8-нафталенового ангидрида и их дальнейшая оптимизация.

Ключевые слова: флуоресцентные маркеры, 1,8-нафталимид, аминогруппа, полимерные наночастицы.

SYNTHESIS OF FLUORESCENT MARKERS BASED ON 1,8-NAPHTHALIMIDES FEATURING A TERMINAL AMINO GROUP

Antonov G.A.¹, Semchukova M.I.¹, Tkachenko S.V.¹, Oshchepkov M.S.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The article presents the methods for the preparation of various fluorescent markers based on 1,8-naphthalimide bearing a terminal amino group for the covalent incorporation into the lactic and glycolic acid copolymer structure to create tagged nanoparticles. The proposed methods for the synthesis of alkoxy derivatives of 1,8-naphthalimide from 1,8-naphthalic anhydride and their further optimization are also discussed.

Keywords: fluorescent markers, 1,8-naphthalimide, amino group, polymer nanoparticles.

Введение

Наиболее перспективным и современным способом изучения биораспределения, фармакокинетики и фармакодинамики молекул лекарственных препаратов является введение флуоресцентно меченных объектов в биологическую систему. Такой подход применим к исследованию наноразмерных частиц, активно использующихся в настоящее время как эффективные средства доставки лекарственных препаратов, что позволяет оценить их фармакологические свойства [1]. Одной из наиболее перспективных оптических платформ для создания флуоресцентных маркеров является 1,8-нафталимид [2]. На данный момент этот класс соединений уже нашел широкое применение в качестве

флуоресцентных маркеров. Это объясняется, во-первых, синтетической доступностью производных 1,8-нафталимидов и легкостью их дальнейшей модификации. Разработка флуоресцентных маркеров на основе 1,8-нафталимидов, ковалентно связанных с молекулами лекарственных препаратов, антител, пептидов или метаболитов, позволяет визуализировать тот или иной процесс, делая возможным детальное изучение как биохимических, так и патологических механизмов [3].

Обсуждение результатов

Для получения 2-(аминоалкил)-6-метокси-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2Н)-дионов **3**, **4** нами была выбрана 2-х стадийная схема синтеза (рис. 1).

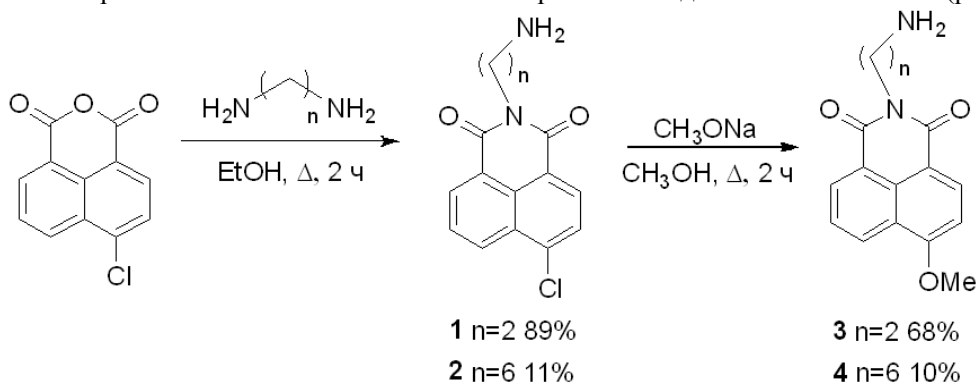


Рис. 1. Схема синтеза 4-замещенных 1,8-нафталимидов **3**, **4**

На первом этапе происходило ацилирование диаминов 4-хлор-1,8-нафталевым ангидридом с выходами до 89%. Однако выделение 2-(аминоалкил)-6-хлоро-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дионов осложняется осмолением реакционной массы, что приводит к необходимости использования колоночной хроматографии для очистки и выделения продуктов реакции. На второй стадии по реакции нуклеофильного замещения метилатом натрия при кипячении в течение 2 часов удавалось получить целевые соединения **3** и **4** с выходами 68% и 10% соответственно. Выход 10%

обусловлен значительным осмолением реакционной массы. При попытке получить другие алкоксипроизводные с использованием карбоната калия в качестве основания данная схема оказалась малопригодна ввиду возможности отрыва протона не только от спиртовой группы, но также и от свободной аминогруппы нафталимида, что приводило к формированию имидазольного цикла с образованием 3-замещенного-9,10-дигидро-7H-бензо[de]имидазо[2,1-a]изохинолин-7-она. Поэтому был разработан и реализован альтернативный трехстадийный метод синтеза (рис. 2).

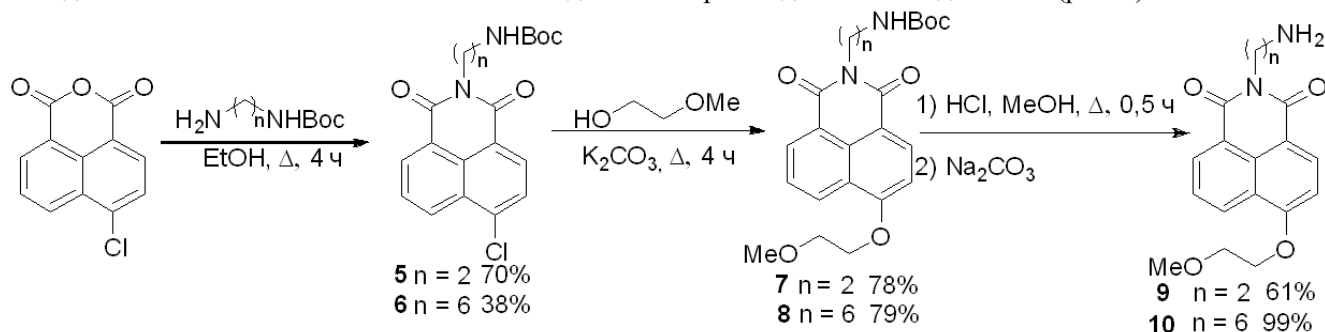


Рис. 2. Схема синтеза 4-замещенных 1,8-нафталимидов **9**, **10**

Сначала N-защищенные диамины ацилировали 4-хлор-1,8-нафталевым ангидридом в этаноле при кипячении в течение 4 ч с получением соответствующих карбаматов **5** и **6** с выходами 70% и 38% соответственно. Получение нафталимидов по данной методике с использованием защищенных диаминов не сопровождается процессом двойного ацилирования. Кроме того, стоит отметить, что образование имидазольных структур не происходит благодаря Boc-защите. Образование продукта в виде нерастворимого в реакционной массе осадка весьма облегчает дальнейшее выделение, в отличие от незащищенных аналогов **3** и **4**. Взаимодействие полученных карбаматов с избытком метоксиэтанола при 100 °С в течение 4 часов с использованием

поташа в качестве основания приводит к образованию соответствующих продуктов **7** и **8** с выходами 78% и 79%. Удаление Boc-защиты терминальной аминогруппы проводили с использованием концентрированной соляной кислоты в метаноле. Проведение этой реакции при нагревании в течение 30 минут значительно ускоряет процесс получения целевых соединений с выходами до 99%, в то время как при комнатной температуре в течение 4 часов происходит лишь 50%-ная конверсия исходных соединений. Все полученные вещества охарактеризованы методами ¹H-ЯМР спектроскопии и хромато-масс спектрометрии, а также данными о температурах плавления (Таблица 1).

Таблица 1. Физико-химические характеристики полученных соединений.

Соединение	Данные ¹ H ЯМР (ДМСО-d ₆ , δ, м.д., J / Гц)	T _{пл} , °С	Выход
1	2.81 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.4), 4.04 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.7), 7.82 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 7.6), 7.91-7.96 (м, 1H, CH _{аром}), 8.32 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 7.6), 8.42 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 7.6), 8.47-8.50 (м, 1H, CH _{аром}).	124-126	89%
2	1.21-1.64 (м, 8H, 4CH ₂), 2.87 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 4.50 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 8.00 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.43 тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.49 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.58 (м, 1H, CH _{аром}).	Кристаллы в масле	11%
3	2.78 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 4.04 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 4.12 (с, 3H, CH ₃), 7.30 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.8), 7.79 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.42-8.52 (м, 3H, 3CH _{аром}).	183-185	68%
4	1.22-1.54 (м, 8H, 4CH ₂), 2.71 (2H, CH ₂), 4.00 (2H, CH ₂), 4.13 (с, 3H, CH ₃), 7.33 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 7.85 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.46-8.54 (м, 3H, 3CH _{аром}).	191-193	10%

Соединение	Данные ¹ H ЯМР (ДМСО-d ₆ , δ, м.д., J / Гц)	T _{пл} , °C	Выход
5	1.20 (с, 9H, CH ₃), 3.25 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 5.1), 4.10 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 5.1), 6.87 (тр, 1H, NH, ³ J = 5.7), 7.92-7.98 (м, 2H, 2CH _{аром}), 8.35 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.49-8.53 (м, 2H, 2CH _{аром}).	170-172	70%
6	1.34 (с, 15H, 4CH ₂ , 3CH ₃), 1.58 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 2.88 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 3.95 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 7.89 (д, 2H, 2CH _{аром} , ³ J = 8.8), 8.28 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.45 (д, 2H, 2CH _{аром} , ³ J = 8.1).	83-85	38%
7	1.21 (с, 9H, 3CH ₃), 3.24 (с, 3H, CH ₃), 3.34 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 5.5), 3.86 (м, 2H, CH ₂), 4.10 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 5.8), 4.44 (м, 2H, CH ₂), 7.28 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.4), 7.70 (тр, 1H, CH, ³ J = 8.1), 8.37 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.4), 8.45 (м, 2H, 2CH _{аром}), 8.49 (с, 1H, NH).	88-90	78%
8	1.35 (м, 14H, 3CH ₃ , 8CH ₂), 1.50 тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 3.39 (с, 3H, CH ₃), 3.85 (м, 2H, CH ₂), 3.98 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 4.43 (м, 2H, CH ₂), 7.26 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 7.77 (тр, 1H, CH, ³ J = 7.3), 8.31-8.47 (м, 3H, 3CH _{аром}).	79-81	79%
9	2.75 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 3.40 (с, 3H, CH ₃), 3.85 (м, 2H, CH ₂), 4.01 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 6.6), 4.41 (м, 2H, CH ₂), 7.21 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.4), 7.73 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.4), 8.32 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.4), 8.40 (м, 2H, 2CH _{аром}).	150-152	61%
10	1.33-1.60 (м, 8H, 4CH ₂), 2.65 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 3.39 (с, 3H, CH ₃), 3.84 (м, 2H, CH ₂), 3.97 (тр, 2H, CH ₂ , ³ J = 7.3), 4.42 (м, 2H, CH ₂), 7.24 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 7.75 (тр, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.34 (д, 1H, CH _{аром} , ³ J = 8.1), 8.42 (м, 2H, 2CH _{аром}).	158-160	99%

Для полученного соединения **3** проведено исследование спектрально-люминесцентных свойств. Установлено, что длина волны максимума поглощения данного флуорофора в воде составляет $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 378$ нм. Данный флуорофор характеризуется достаточно узкой длинноволновой полосой поглощения, лежащей в УФ-области спектра и обусловленной переносом заряда с электронодонорного метоксильного заместителя на акцепторный нафталимидный фрагмент. Молярный коэффициент экстинкции составляет $7\ 910\ \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Максимум флуоресценции данного соединения в воде находится на длине волны $\lambda_{\text{max}}^{\text{fl}} = 427$ нм, таким образом Стоксов сдвиг составляет около 50 нм. Также для данного соединения был определен квантовый выход флуоресценции $\phi = 0,664$. Таким образом, полученный продукт **3** является весьма эффективным флуорофором в водной среде, что позволяет использовать его для ковалентной модификации сополимера молочной и гликолевой кислот для создания флуоресцентно меченных наночастиц.

Заключение

Разработаны и оптимизированы методы синтеза 4-замещенных производных 1,8-нафталимида, с различными по длине углеводородными спейсерами между флуоресцентным нафталимидным фрагментом и терминальной аминогруппой, которые могут быть ковалентно введены в состав биodeградируемых наночастиц на основе сополимера молочной и гликолевой кислот в качестве флуоресцентных маркеров. Предложен простой 2-х стадийный метод синтеза 2-(аминоалкил)-6-метокси-1Н-

бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дионов из 4-хлор-1,8-нафталевого ангидрида с суммарными выходами до 61%. Установлено, что из-за внутримолекулярной конденсации

2-(аминоалкил)-6-хлор-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дионов до 3-хлор-9,10-дигидро-7Н-бензо[de]имидазо[2,1-a]изохинолин-7-она такой метод не применим для других алкокси производных. С применением Вос-стратегии для защиты свободной аминогруппы удается получить 2-(аминоалкил)-6-(2-метоксиэтокси)-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3(2H)-дионы с суммарными выходами до 33%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FSSM-2020-0004.

Список литературы

- Oshchepkov M.S., et. al. Microflow synthesis of fluorescent markers based on 1,8-naphthalimide for polylactide nanoparticles // Mendeleev Communications. 2020. Vol. 30(6). P. 723-727.
- Tandon R., et. al. 1,8-Naphthalimide: A Potent DNA Intercalator and Target for Cancer Therapy // The Chemical Record. 2017. Vol. 17(10). P. 956-993.
- Nicolescu A., et. al. Synthesis, photophysical properties and solvatochromic analysis of some naphthalene-1, 8-dicarboxylic acid derivatives // Journal of Molecular Liquids. 2020. Vol. 303. P. 112626-112636.

УДК 66.095.32:547.755'57.085.23

Ладик И.Е., Алексеева Е.А., Попков С.В., Вележева В.С.

ДИЗАЙН, СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 2-АРИЛМЕТИЛИДЕН-3-ИНДОЛИНОНОВ (ГЕМИИНДИГОИДОВ)

Ладик Илья Евгеньевич, студент 4 курса факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов, кафедры химической технологии органического синтеза, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия; ilyal12@mail.ru.
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Алексеева Екатерина Александровна, инженер лаборатории синтеза биологически активных гетероциклических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

Попков Сергей Владимирович, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии и технологии органического синтеза, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Вележева Валерия Сергеевна, д. х. н., профессор, заведующая лабораторией синтеза биологически активных гетероциклических соединений, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, 119334, ул. Вавилова, 28

В статье рассмотрены дизайн, синтез и биологическая активность 2-арилметилен-3-индолинонов против Mycobacterium tuberculosis.

Ключевые слова: 2-арилметилен-3-индолиноны, гемииндигоиды, индоксил, противотуберкулезная активность, Mycobacterium tuberculosis

DESIGN, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF 2-ARYLMETHYLIDENE-3-INDOLINONES (HEMIINDIGOS)

Ladik I.E.^{1,2}, Alekseeva E.A.², Popkov S.V.¹, Velezheva V.S.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The article discusses the design, synthesis and biological activity of 2-arylmethylidene-3-indolinones against Mycobacterium tuberculosis.

Key words: 2-arylmethylidene-3-indolinones, hemiindigos, antitubercular activity, indoxyl, Mycobacterium tuberculosis

Введение

Целевыми соединениями в данной работе являются 2-арилден-2,3-дигидро-1H-индол-3-оны, гемииндигоиды, которые в литературе также называют индогенидами и 1-азааурами. Гемииндигоиды обладают высокой реакционной способностью, в том числе легко вступают в каскадные реакции и, тем самым, открывают путь к получению полифункциональных алкалоидоподобных гетероциклических систем, которые трудно или даже невозможно получить иным путем. [1,2]

Гемииндигоиды обладают широким спектром биологического действия: противомаларийной [3], противотуберкулезной [4], противораковой [5] активностью, а также способностью к ингибированию фермента моноаминоксидазы [6]. Многие гемииндигоиды и их производные находят применение не только в синтезе биологически активных соединений, но и создании материалов для органической электроники [7]. Этим обусловлен устойчивый рост интереса к этим соединениям, поэтому как совершенствование методов получения гемииндигоидов, так и расширение данного ряда является актуальной задачей.

Наиболее распространенным методом синтеза гемииндигоидов **2** со свободным кольцевым атомом азота является получение их из N-ацетилиндоксила **1** путем кислотно- или основно-катализируемой конденсации с ароматическими альдегидами (Рис. 1).

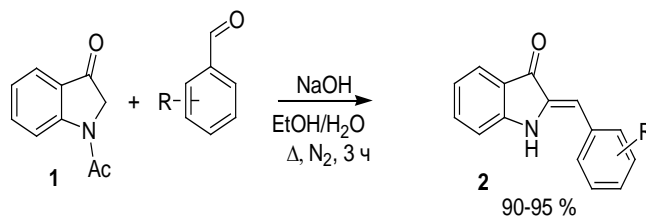


Рис. 1. Синтез гемииндигоидов **2** из N-ацетилиндоксила **1**

Реакцию проводят в водном спирте в инертной атмосфере, конденсация сопровождается гидролизом ацетильной группы, целевые продукты **2** при этом образуются с хорошими выходами 68-95% [8]. Однако исходный N-ацетилиндоксил получают из антралиновой кислоты путем многостадийного синтеза с выходом не более 22%.

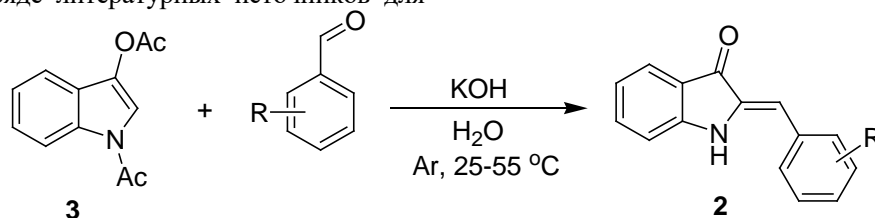
В ходе проделанной работы мы разработали усовершенствованный метод синтеза гемииндигоидов (Рис. 2), используя в качестве исходного продукта N,O-диацетилиндоксил **3**. Исходным соединением в синтезе диацетилиндоксила **3** служила о-хлорбензойная кислота, из которой в ходе простого в препаративном отношении трехстадийного синтеза он образуется с выходом 55-58% [9]. Далее N,O-диацетилиндоксил **3** в щелочной среде и инертной атмосфере вводят во взаимодействие с ароматическими альдегидами. В этих условиях идет как гидролиз ацетильных групп,

так и последующая конденсация продуктов деацилирования с альдегидами, выход гемииндигоид **2** достигает при этом 79-95 %. Реакция хорошо масштабируется и позволяет получать целевые продукты с различными заместителями R в арилиденовом фрагменте.

Гемииндигоиды **2**, полученные по усовершенствованному нами методу, не требуют дальнейшей очистки, и сравнительно редко нуждаются в перекристаллизации. Колоночная хроматография, предложенная в ряде литературных источников для

очистки гемииндигоидов **2**, в данном случае не требуется.

В результате проделанной работы нами был получен ряд гемииндигоидов **2a-h**, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители в различных положениях арилиденового фрагмента. Это позволило передать в Центральный научно-исследовательский институт туберкулеза (ЦНИИТ) восемь гемииндигоидов для изучения их противотуберкулезной активности.



R=4-F (**a**), 4-Cl(**b**), 4-Br (**c**), 2-CF₃ (**d**), 3-CF₃ (**e**), 2,3-(OCH₃)₂(**f**), 3,4,5-(OCH₃)₃ (**g**), 3,5-Cl₂-2-OCH₃ (**h**)

Рис.2. Синтез гемииндигоидов **2** из *N,O*-диацетилиндоксила **3**

Предложенный подход к синтезу гемииндигоидов позволяет сократить количество стадий и сделать аппаратное оформление более простым по сравнению с получением целевых соединений из сравнительно мало доступных и мало стабильных исходных веществ. При этом в качестве растворителя используется только вода, что безопаснее для окружающей среды, поскольку нет необходимости утилизировать отходы в виде органических растворителей, к тому же вода после очистки может повторно использоваться в этом процессе. В качестве основания используется доступный и дешевый KOH. Выходы продуктов **2**, полученных по модифицированной методике, сравнимы с литературными, или даже превосходят их (Таблица 1). Методика позволила расширить ряд гемииндигоидов и сделать их доступными для дальнейших биологических исследований.

Таблица 1. Выход и физико-химические свойства гемииндигоидов **2**

Соединение	Выход, %	Выход, %, по данным [8]	T пл., °C
2a	95		214-215
2b	93	90	256-260 (ср. с лит. 259-261)
2c	90	85	258-260 (ср. с лит. 260-261)
2d	86		167-168
2e	79		200-201
2f	85		134-135
2g	93		159-161
2h	94		133-134

Таблица 2. ЯМР спектры полученных соединений

Соединение	Данные ¹ H ЯМР-спектроскопии, (δ, м.д.; J, Гц, в DMSO-d ₆); ¹³ C (101 МГц, ДМСО-d ₆), δ, м. д.
2a	6.66 (s, 1H, =CH-Ar), 6.93 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.14 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.32 (t, 2H, H _{Ar} , J = 8.8), 7.54 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 7.60 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.5), 7.79 (q, 2H, H _{Ar} , J = 5.8), 9.83 (s, 1H, NH); 109.27, 113.05, 116.35, 116.57, 120.31, 124.60, 131.15, 131.19, 132.46, 132.54, 134.63, 136.90, 154.68, 161.05, 163.51, 186.82.
2b	6.63 (s, 1H, =CH-Ar), 6.94 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.15 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.53-7.57 (m, 3H, H _{Ar}), 7.60 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 7.77 (d, 2H, H _{Ar} , J = 8.5), 9.88 (s, 1H, NH); 108.70, 113.06, 120.42, 124.65, 129.40, 129.40, 129.84, 131.92, 131.92, 133.23, 133.57, 135.14, 136.99, 154.65, 186.84.
2c	6.60 (s, 1H, =CH-Ar), 6.94 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.3), 7.14 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.0), 7.54 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.60 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.5), 7.66 (q, 4H, H _{Ar} , J = 8.7), 9.88 (s, 1H, NH); 108.77, 113.06, 120.35, 120.45, 121.97, 124.67, 132.14, 132.31, 132.31, 132.14, 133.86, 135.20, 137.03, 154.63, 186.88.
2d	6.70 (s, 1H, =CH-Ar), 6.93 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.08 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.0), 7.54 (q, 2H, H _{Ar} , J = 7.0), 7.59 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 7.79 (q, 2H, H _{Ar} , J = 8.3), 7.93 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.8), 9.99 (s, 1H, NH); 103.23, 112.97, 120.23, 120.56, 124.86, 126.82, 126.87, 128.62, 131.26, 132.86, 133.34, 136.81, 137.36, 154.98, 186.73.
2e	6.72 (s, 1H, =CH-Ar), 6.96 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.3), 7.17 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.55 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.1), 7.60 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 7.70-7.71 (m, 2H, H _{Ar}), 8.03-8.05 (m, 2H, H _{Ar}), 10.00 (s, 1H, NH); 108.13, 113.13, 120.39, 120.60, 124.73, 124.91, 124.94, 126.76, 126.80, 130.34, 133.61, 135.77, 137.16, 154.85, 187.00.
2f	3.77 (s, 3H, OCH ₃), 3.84 (s, 3H, OCH ₃), 6.85 (s, 1H, =CH-Ar), 6.92 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.3), 7.08-7.10 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.2), 7.13-7.15 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.20 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.9), 7.37-7.39 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.8), 7.52 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.5), 7.58-7.59 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 9.71 (s, 1H, NH); 108.13, 113.13, 120.39, 120.60, 124.73, 124.91, 124.94, 126.76, 126.80, 130.34, 133.61, 135.77, 137.16, 154.85, 187.00.

2g	3.71 (s, 3H, 4-OCH ₃), 3.88 (br s, 6H, 3,5-OCH ₃), 6.65 (s, 1H, =CH-Ar), 6.94 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.01 (s, 2H, H _{Ar}), 7.15 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.54 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.3), 7.60 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 9.73 (s, 1H, NH); 56.57, 56.57, 60.61, 108.15, 108.15, 111.37, 113.23, 129.28, 120.79, 124.55, 130.11, 134.66, 136.72, 138.64, 153.57, 153.57, 154.67, 186.71.
2h	3.79 (s, 3H, CH ₃), 6.64 (s, 1H, =CH-Ar), 6.96 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.15 (d, 1H, H _{Ar} , J = 8.1), 7.56 (t, 1H, H _{Ar} , J = 7.4), 7.61 (d, 1H, H _{Ar} , J = 7.6), 7.65 (d, 1H, H _{Ar} , J = 2.3), 7.78 (d, 1H, H _{Ar} , J = 2.2), 10.01 (s, 1H, NH); 61.97, 100.88, 113.08, 120.18, 120.78, 124.85, 128.26, 128.91, 129.55, 129.63, 131.52, 136.50, 137.41, 153.72, 154.70, 186.93.

Результаты испытаний гемииндигоидов **2** в отношении штамма *Mycobacterium tuberculosis* H37Rv (Таблица 3), проведенные в ЦНИИТ, показали умеренную и высокую активность соединений **2a-c**. Работа в этом направлении продолжается.

Таблица 3. Биологическая активность полученных соединений

Соединение	H37Rv МИК [mM]
2a	0.055-0.16
2b	0.49-1.48
2c	0.148-4.44
Изониазид [11]	2.04

Заключение

В ходе проделанной работы мы усовершенствовали метод получения N,O-диацетилиндоксила **3**, ключевого соединения в синтезе гемииндигоидов, взяв в качестве исходного 2-хлорбензойную кислоту вместо антралиновой кислоты.

Это, в свою очередь, позволило нам усовершенствовать процесс получения гемииндигоидов, благодаря замене N-ацетилиндоксила более доступным N,O-диацетилиндоксилем **3**. Сам диацетилиндоксил **3** синтезировали из 2-хлорбензойной кислоты с выходом 55-58%.

В результате мы смогли получить для биологических испытаний гемииндигоиды с различными заместителями в арилиденовом фрагменте. Восемь из числа синтезированных нами веществ были испытаны *in vitro* против микобактерий, и три из них, содержащих галоген в арилиденовом фрагменте, показали значительную противотуберкулезную активность, что позволило сделать вывод о целесообразности поиска в этом ряду лидерных соединений.

Выражаем благодарность сотрудникам ЦНИИТ за проведение биологических испытаний.

Список литературы

- Velezheva V.S., Vampilova V.V., Marshakov Y.V., Suvorov N.N. New method of converting 1-acetylin-dolin-3-one and aromatic aldehydes into o-aminophenyl ketones of the vic-triazole series // Chem. Heterocycl. Compd. – 1984. – Vol. 20(12). – P. 1392-1393.
- Velezheva V.S., Fedorova I.N., Babii O.L., Anisimov A.A., Bushmarinov I.S., Peregudov A.S. // Diastereoselective Synthesis of Dispiropseudoindoxyls and Preparation of 9-

Oxopyrrolo[1,2-a]Indoles // Curr. Org. Synth. – 2015. – Vol. 12(4). – P. 457-465.

3. Carrasco M.P., Machado M., Gonsalves L., Sharma M., Gut J., Lukens A.K., Wirth D.F., Andre V., Duarte M.T., Guedes R.C., dos Santos D.J.V.A., Rosenthal P.J., Mazitschek R., Prudencio M., Moreira R. // Probing the Azaaurone Scaffold against the Hepatic and Erythrocytic Stages of Malaria Parasites // ChemMedChem. – 2016. – Vol. 11(19). – P. 1-12.

4. Campaniço A, Carrasco MP, Njoroge M, Seldon R, Chibale K, Perdigão J, Portugal I, Warner DF, Moreira R, Lopes F. // Azaaurones as Potent Antimycobacterial Agents Active against MDR- and XDR-TB // ChemMedChem. – 2019. – Vol. 14(16). – P. 1537-1546.

5. Tóth S., Szepesi Á., Tran-Nguyen V.K., Sarkadi B., Németh K., Falson P., Di Pietro A., Szakács G., Boumendjel A. // Synthesis and Anticancer Cytotoxicity of Azaaurones Overcoming Multidrug Resistance // Molecules. – 2020. – Vol. 25(3). – P. 764.

6. Medvedev A.E., Ivanov A.S., Kamyshanskaya N.S., Kirek A.Z., Moskvitina T.A., Gorkin V.Z., Li N.Y., Marshakov V.Y. // Interaction of indole derivatives with monoamine oxidase A and B. Studies on the structure-inhibitory activity relationship // Biochem. Mol. Biol. Int. – 1995. – Vol. 36(1). – P. 113-122.

7. Velezheva V.S., Babii O.L., Khodak A.A., Alekseeva E.A., Nelyubina Yu.V., Godovikov I.A., Peregudov A.S., Majorov K.B., Nikonenko B.V. // Novel base-initiated cascade reactions of hemiindigos to produce dipolar g-carbolines and indole-fused pentacycles. // RSC Adv. – 2019. – Vol. 9. – P. 41402-41408.

8. Hooper M., Pitkethly W.N. 2-Arylmethylideneindolin-3-ones: Stereochemistry and Reduction with Sodium Borohydride // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. – 1972. – P. 1607-1613.

9. Юшкин Д.В., Найденов В.Э., Книжников В.А., Лопатик Д.В. // Синтез N-(4-бром-2-карбоксифенил)-глицина // Известия национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2014. № 4. – С. 62-65.

10. Lyadova I.V., Eruslanov E.B., Khaidukov S.V., Yermeev V.V., Majorov K.B., Pichugin A.V., Nikonenko B.V., Kondratieva T.K., Apt A.S. Comparative analysis of T lymphocytes recovered from the lungs of mice genetically susceptible, resistant, and hyperresistant to Mycobacterium tuberculosis-triggered disease // J. Immunol. – 2000. – Vol. 165(10). – P. 5921-5931.

11. Sriram D., Yogeewari P., Madhu K. // Synthesis and in vitro and in vivo antimycobacterial activity of isonicotinoylhydrazones // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 15(20). – P. 4502-4505.

УДК 547.792.1

Маркасов Г. В., Цаплин Г.В., Попков С.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ЦИКЛОКОНДЕНСАЦИИ N⁴-ЗАМЕЩЕННЫХ-N¹-(1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛАЦЕТИЛ)СЕМИКАРБАЗИДОВ В ОСНОВНОЙ СРЕДЕ

Маркасов Глеб Вадимович, студент 4 курса бакалавриата кафедры химии и технологии органического синтеза, факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;

e-mail: markasov.gleb2013@yandex.ru

Попков Сергей Владимирович, к.х.н., заведующий кафедрой химии и технологии органического синтеза.

Цаплин Григорий Валерьевич, ассистент кафедры химии и технологии органического синтеза РХТУ им. Д.И.

Менделеева; младший научный сотрудник лаборатории №13 ИОХ РАН

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 47.

*Исследована циклизация N⁴-замещенных-N¹-(1,2,4-триазол-1-илацетил)семикарбазидов в щелочной среде, которая приводит к N⁴-замещенным 5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-онов и продуктам распада. Выявлены оптимальные условия реакции и показаны побочные процессы, протекающие в щелочной среде.**Ключевые слова: азолы, антимикотики, семикарбазид, 1,2,4-триазол-3-он, фунгицидная активность.*PREPARATION OF CYCLOCONDENSATION PRODUCTS FROM N⁴-SUBSTITUTED-N¹-(1,2,4-TRIAZOL-1-YLACETYL) SEMICARBAZIDES IN BASIC CONDITIONSMarkasov Gleb Vadimovich¹, Tsaplin Grigory Valer'evich^{1,2}, Popkov Sergey Vladimirovich¹.¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia.²Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Moscow, Russia.*The cyclization of N⁴-substituted-N¹-(1,2,4-triazol-1-ylacetyl) semicarbazides in basic conditions was studied, which leads to obtaining of N⁴-substituted 5-(1,2,4-triazol-1-ylmethyl)-1,2,4-triazol-3-ones and decomposition products. The optimal reaction conditions are identified and the side processes occurring in an basic conditions are shown.**Key words: azoles, antimycotics, semicarbazide, 1,2,4-triazol-3-one, fungicidal activity.*

В современном мире давно известны вещества для лечения грибковых заболеваний растений и животных на основе 1,2,4-триазола, они составляют один из наиболее широко представленных на рынке класс азолов. Их механизм действия основан на ингибировании цитохрома P450, в частности CYP51A1, участвующего в деметилировании ланостерина в эргоста-8,14-диен-3-ол, что в результате нарушает синтез важного для грибной клетки стерина - эргостерина. Широкое применение из-за наилучших: селективности, эффективной дозы, персистентности и экономической доступности, в России и за рубежом наиболее часто применяются следующие фунгициды: тебуконазол (1), ципроконазол (2), пропиконазол (3), эпоксиконазол (4), а относительно недавно на рынке появился фунгицид

широкого спектра действия *протиоконазол* (5), который действует и на класс оомицетов. В последние годы активно в строение молекулы азольных препаратов входят и другие гетероциклы на пример, пиримидины (*ворикоконазол*) (6), 1,2,4-триазол-3-оны (*итраконазол*) (7) и другие. (Рис. 1) [1] Доминирование азолов в системах защиты зерновых культур повышает вероятность формирования резистентной популяции фитопатогенов к 1,2,4-триазолным препаратам, [2] что может быть решено разработкой комбинированных препаратов [3] или разработкой новых действующих веществ. Так, например, некоторые штаммы *Candida* в настоящее время устойчивы к флуконазолу, одному из первых системных антимикотиков. [4]

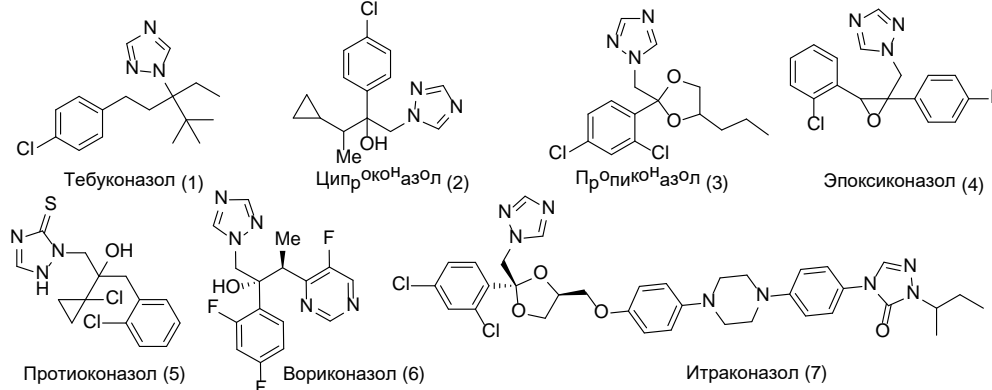


Рис. 1 – Структуры наиболее часто применяемых фунгицидов и антимикотиков.

Данная работа посвящена дизайну соединений, содержащих в своем составе 1,2,4-триазольный и 1,2,4-триазол-3-оновый циклы, соединенные метиленовым линкером, с целью создания удобных интермедиатов для проведения их дальнейшей модификации, с потенциальной фунгицидной активностью. Для получения целевых молекул N⁴-замещенных-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-онов была разработана 4-х стадийная схема синтеза, (Рис. 2) на первой стадии которой этилхлорацетатом алкилируют 1,2,4-триазол, с получением соответствующего эфира **1** с выходом 77%. [5] Затем, этил 2-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)ацетат вводят в реакцию с гидразин гидратом с получением 2-(1Н-1,2,4-триазол-1-ил)ацетгидразида **2** с выходом 71%. [6] Далее его ацилируют различными изоцианатами в системе растворителей ТГФ:ацетонитрил, и получают N⁴-замещенные-N¹-(1,2,4-триазол-1-илацетил)семикарбазиды **3a-c** с выходами от 73 до 91%. [7] На заключительной стадии проводят щелочную циклизацию, соответствующих семикарбазидов под действием 2% гидроксида натрия в воде при кипячении, что приводит к 5-замещенным-1,2,4-триазол-3-онам **4a-c** с умеренным выходом до 40% (Табл. 1, 2). Достаточно низкие выходы реакции стимулировали нас к последующему изучению данного процесса. Так мы

начали варьирование условий с системы этанол – гидроксид калия (1М) при использовании эквимольного соотношения реагентов, однако, в данном случае, реакция протекает слишком продолжительное время при кипячении более 48 ч до полной конверсии исходного. Выход продукта реакции составил 12%. Увеличение количества моль щелочи в данной системе приводит к сокращению времени реакции до 24 ч., однако наблюдаются и продукты деструкции исходных семикарбазидов. Смена растворителя на *n*-бутанол с целью увеличения температуры приводит к образованию продуктов распада даже в случае эквимольного количества основания. При этом выходов близких к водным системам достичь не удалось. Нами были обнаружены продукты распада, такие как 2-(1,2,4-триазол-1-ил)уксусная кислота и замещенные анилины, в зависимости от строения исходного семикарбазид, что было подтверждено ЯМР спектрами соответствующих соединений. Также было показано, что данная реакция не протекает под действием органических оснований таких, как триэтиламин и пиридин, а алколюляты щелочных металлов аналогично приводят к деструкции при кипячении реакционной смеси.

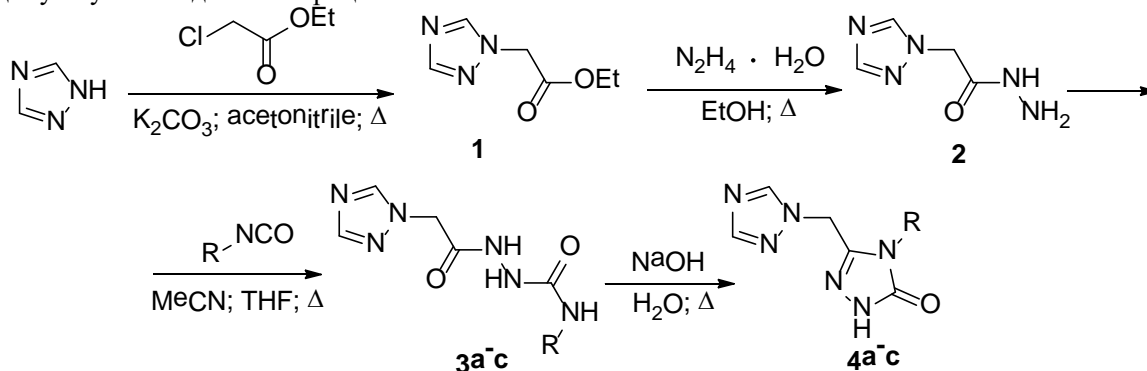


Рис. 2 - Схема синтеза 4-замещенных 5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-онов **4a-c**

В результате, циклоконденсация N⁴-замещенных-N¹-(1,2,4-триазол-1-илацетил)семикарбазидов в N⁴-замещенные-5-(1,2,4-триазол-1-илметил)-1,2,4-триазол-3-оны наиболее препаративно удобно протекает в системе 2% гидроксид натрия – вода при кипячении в течение 24 ч с последующим

подкислением соляной кислотой. Продукты реакции извлекаются твердофазной экстракцией из остатка после нейтрализации среды и отгонки растворителя. Стоит отметить, что классические методы экстракции мало применимы ввиду высокой растворимости продуктов реакции в воде.

Таблица 1. Выходы и физико-химические свойства полученных соединений **1**, **2**, **3a-c**, **4a-c**

Соединение	R	Выход, %	T пл., °C
1	-	77	T.кип. 145-150 (10 мм рт.ст.)
2	-	71	116-117
3a	C ₆ H ₅	87	202-203
3b	4-ClC ₆ H ₄	91	224-226
3c	CH ₂ C ₆ H ₅	73	175-177
4a	C ₆ H ₅	43	158-161
4b	4-ClC ₆ H ₄	30	160-162
4c	CH ₂ C ₆ H ₅	40	157-160

Таблица 2. ЯМР-спектры полученных соединений 1, 2, 3a-c, 4a-c

Соединение	Данные ЯМР-спектроскопии, (δ , м.д.; J , Гц, в d_6 -DMSO)
1	1.22 т (3H, CH ₃ , $J=7,4$), 4,18 кв (1H, CH ₂ CH ₃ , $J=7,4$), 5,21 с (2H, CH ₂ CO), 8,02 с (1H, C ⁵ H _{Trz}), 8,54 с (1H, C ³ H _{Trz})
2	4,35 с (2H, NH ₂); 4,83 с (2H, CH ₂); 7,95 т (1H, C ³ H _{Trz}); 8,49 т (1H, C ⁵ H _{Trz}); 9,42 с (1H, NH)
3a	5.01 с (2H, CH ₂), 6.96 т (1H, C ₄ H _{Ar} , $J=7.3$), 7.26 т (2H, C ³ H, C ⁵ H _{Ar} , $J=7.3$), 7.44 д (2H, C ² H, C ⁶ H _{Ar} , $J=8.1$), 7.99 с (1H, C ³ H _{Trz}), 8.24 с (1H, C(O)NHAr), 8.53 с (1H, C ⁵ H _{Trz}), 8.76 с (1H, NHC(O)), 10.18 уш. с (1H; CONHNH)
3b	5.01 с (2H, CH ₂), 7.31 д (2H, C ³ H, C ⁵ H _{Ar} , $J=8.8$), 7.49 д (2H, C ² H, C ⁶ H _{Ar} , $J=8.8$), 7.99 с (1H, C ³ H _{Trz}), 8.35 с (1H, C(O)NHAr), 8.54 с (1H, C ⁵ H _{Trz}), 8.93 с (1H, NHC(O)), 10.20 уш. с (H; C(O)NHNH)
3c	4.26 д (2H, CH ₂ C ₆ H ₅ , $J=5.9$, A), 4.30 м (1H, CH ₂ C ₆ H ₅ , B), 4.97 с (2H, CH ₂ C(O)), A), 5.06 с (2H, CH ₂ C(O)), 7.07 м (5H, CH _{Ar} , B), 7.23-7.34 м (5H, CH _{Ar} , A), 7.98 с (1H, C ³ H _{Trz} , A), 8.07 с (1H, NHCH ₂ , A), 8.28 с (1H, C ³ H _{Trz} , B), 8.33 с (1H, NHCH ₂ , B), 8.45 с (1H, C ⁵ H _{Trz} , B), 8.53 с (1H, C ⁵ H _{Trz} , A), 9.41 уш.с. (1H; C(O)NHNH), 10.06 уш. с (1H; C(O)NHNH). (соотношение конформеров А:Б, 80:20)
4a	5.38 д (2H, CH ₂ Trz), 7.28 м (2H, 2CH _{Ar}), 7.42 м (3H, 3CH _{Ar}), 7.87 (1H, C ³ H _{Trz}); 8.10 с (1H, C ⁵ H _{Trz}); 12,10 с (1H, NH)
4b	5.39 с (2H, CH ₂ Trz), 7.32 д (2H, C ³ H, C ⁵ H _{Ar} , $J=8.1$), 7.51 д (2H, C ² H, C ⁶ H _{Ar} , $J=8.8$), 7.89 с (1H, C ³ H _{Trz}), 8.20 с (1H, C ⁵ H _{Trz}), 12.08 уш. с (H, NHC(O)N)
4c	4.86 с (2H, CH ₂ C ₆ H ₅), 5.38 с (2H, CH ₂ Trz), 7.08 д (2H, 2CH _{Ar} , $J=6.9$), 7.26 м (3H, 3CH _{Ar}), 7.91 с (1H, C ³ H _{Trz}), 8.51 с (1H, C ⁵ H _{Trz}), 11.95 уш. с (H, NHC(O)N)

Список литературы

- De Beule K., Van Gestel J. Pharmacology of itraconazole //Drugs. – 2001. – Vol. 61; №. 1. – P. 27-37.
- Uppuluri P., Ribot J. L. L. Candida albicans biofilms //Candida albicans: Cellular and molecular biology. – Cham: Springer, 2017. – P. 63-75.
- Тютюрев С. Л. Протравливание семян зерновых колосовых культур //Защита и карантин растений. – 2005. - №. 3. – С. 90-132.
- Berkow E. L., Lockhart S. R. Fluconazole resistance in Candida species: a current perspective //Infection and drug resistance. – 2017. – Vol. 10. – P. 237.
- Srivastava S. K., Srivastava S., Srivastava S. D. Synthesis of 5-arylidene-2-aryl-3-(1, 2, 4-triazoloacetamidyl)-1, 3-thiadiazol-4-ones as antibacterial, antifungal, analgesic and diuretic agents. – 2002.
- Danagulyan G. G. et al. Synthesis of N-and C-azolyl-substituted pyrazolo [1, 5-a] pyrimidines by recyclization of pyrimidinium salts //Chem. Heterocycl. Comp. – 2015. – Vol. 51; №. 5. – P. 483-490.
- Pitucha M. et al. Synthesis and Structure of Mono- and Disubstituted Derivatives of 4, 5-Dihydro-1H-1, 2, 4-triazol-5-one //Pol. J. Chem. – 2007. – Vol. 81; №. 12. – P. 2103-2114.

УДК 547.82

Семёнкин А.С., Аббасова К.Р., Осипова Н.С., Завадовский Р.А., Поливанова А.Г., Шипуло Е.В.

СИНТЕЗ 1,4-ДИГИДРОПИРИДИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АНАЛОГОВ ГАММА-АМИНОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ПРОТИВОСУДОРОЖНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Семёнкин Алексей Сергеевич – аспирант 1-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов, semyonkin@muctr.ru;

Осипова Н. С. – старший научный сотрудник научно-образовательной лаборатории систем доставки лекарственных веществ;

Завадовский Роман Александрович – студент 4-го года обучения кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов;

Поливанова Анна Геннадьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и технологии биомедицинских препаратов, zagchem@mail.ru;

Шипуло Елена Владимировна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник научно-образовательной лаборатории систем доставки лекарственных веществ;

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

Аббасова Кенуль Расимовна – кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных; ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, Москва, 119991, ул. Колмогорова, 1.

Статья посвящена синтезу 1,4-дигидропиридиновых производных гамма-аминомасляной кислоты и её аналогов, обладающих более высокой липофильностью и способностью к биоокислению с переходом в заряженную форму. Такие пролекарства потенциально обладают, с одной стороны, более высокой степенью проникновения через гемато-цефалический барьер (биодоступностью), с другой – способностью удерживаться в клетках мишенях более длительное время (оказывать пролонгированный терапевтический эффект).

Ключевые слова: пролекарства, химические системы доставки, габапентиноиды, гемато-энцефалический барьер

SYNTHESIS OF 1,4-DIHYDROPYRIDINE-DERIVATIVES OF GAMMA-AMINO-BUTYRIC ACID AND ITS ANALOGUES Semyonkin A.S.¹, Abbasova K.R.², Osipova N.S.¹, Zavadovskiy R.A.¹, Polivanova A.G.¹, Shipulo E.V.¹

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

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

The article is devoted to the synthesis of 1,4-dihydropyridine derivatives of gamma-aminobutyric acid and its analogues, which have a higher lipophilicity and the ability to biooxidation with the transition to a charged form. Such prodrugs potentially have, on the one hand, a higher degree of penetration through the hemocephalic barrier (bioavailability), on the other hand – the ability to remain in target cells for a longer time (provide a prolonged therapeutic effect).

Key words: prodrugs, chemical delivery systems, gabapentinoids, blood-brain barrier

Введение

Заболевания центральной нервной системы являются одной из значительных угроз здоровью населения Земли. По данным ВОЗ, на долю неврологических заболеваний приходится 276 миллионов лет жизни, скорректированных по нетрудоспособности (DALY от англ. «Disability-adjusted life year»), что составляет 11,6% от всех DALY; эти заболевания привели к 9,0 миллионам смертей (16,5% от общего числа смертей), и для большинства заболеваний наблюдается рост случаев [1].

Многочисленные заболевания различной этиологии, такие как эпилепсия, клиническая депрессия, мигрени, болезни Паркинсона и Альцгеймера, заболевания вирусной и бактериальной

природы, имеют общую проблему – низкую эффективность медикаментозной терапии вследствие наличия специализированных барьеров, таких как барьер между кровью и цереброспинальной жидкостью, цереброспинальной жидкостью и кровью, а также между кровью и паренхимой мозга (гемато-энцефалический барьер – ГЭБ), который ограничивает доступ веществ и объектов из крови в клетки мозга [2]. Из этих барьеров наиболее изученным и наиболее значимым является ГЭБ, поскольку площадь его поверхности значительно превышает другие.

Основные подходы к преодолению ГЭБ при разработке лекарственных препаратов разделяются на пассивные и активные. К пассивным можно отнести использование лекарственных веществ,

способных самостоятельно проходить через клетки барьера путём диффузии (в этом случае есть ограничения по молекулярной массе и гидрофильно-гидрофобным характеристикам молекулы. Другой вариант – использование того факта, что при некоторых заболеваниях целостность ГЭБ нарушается в определённое окно времени. Однако, часто разрушение ГЭБ происходит уже на такой стадии, когда лечение неэффективно (например, в случае ишемического инсульта ГЭБ критическими для выживаемости нейронов, находящимися в области полутени, являются первые 3 часа, в течение которых поступление нейропротекторных веществ способно значительно изменить исход, но ГЭБ теряет целостность на более поздних стадиях заболевания, от 6 до 24 часов [3,4]. В случае опухолевых заболеваний на определённом этапе происходит образование нового барьера, кровь-опухоль, который, хотя и является более проницаемым, тем не менее является препятствием на пути проникновения ЛВ в опухоль, отчасти в силу своей гетерогенности [5].

К активным способам доставки лекарственных средств относят искусственное открытие ГЭБ при помощи гиперосмотических растворов и ультразвука и др. Очевидно, что в таком случае помимо необходимого лекарственного вещества в мозг способны проникать и другие вещества, что может привести к нарушению гомеостаза мозга и его повреждению [6]. Использование коллоидных средств доставки является весьма многообещающим, но их способность проходить через ГЭБ зависит от многих параметров [7], либо требует дополнительных свойств поверхности, таких как специфические взаимодействия с рецепторами на поверхности клеток ГЭБ [8]. Дополнительно, такие носители ЛВ (липосомы, полимерные мицеллы, наночастицы, конъюгаты с белками и проч.) сложны в разработке и производстве. На данный момент нет зарегистрированных препаратов на основе коллоидных носителей, показанных для лечения заболеваний головного мозга, несмотря на десятилетия испытаний (тем не менее, их появление – лишь вопрос времени и связано отчасти с существующими нормами и регуляциями в области фармации).

Ещё один подход при конструировании новых более эффективных препаратов – химическое обратимое изменение свойств лекарственного вещества, в результате которого дочерние молекулы получают необходимые свойства для преодоления ГЭБ, такие как повышенная липофильность, либо способность взаимодействовать со специфическими рецепторами. В рамках этого подхода реализуются различные варианты конструирования новых молекул. Так, например, к пролекарствам, как правило, относят структуры, способные превращаться в активное соединение в один этап. Другая группа веществ – *soft drugs*, представляют собой химические системы доставки с более сложными модификациями структуры исходной молекулы, которые переходят в ее через несколько

стадий биотрансформации. Метаболизм *soft drugs* предсказан заранее на основе известных данных о биологических процессах в организме. Этот более сложный вариант конструирования получил название ретрометаболический подход. Как правило, ключевыми стадиями биотрансформации ретрометаболических препаратов являются изменение окислительно-восстановительного состояния и гидролитическое (ферментативное) разрушение сложноэфирных и/или амидных связей.

Таким образом, наряду с поиском новых активных структур, модификация известных лекарственных веществ различными способами с целью получения новых более эффективных терапевтических препаратов для лечения заболеваний центральной нервной системы является актуальной задачей для современной медицинской химии.

Следует отметить, что даже в случае лекарственных веществ, способных проникать через ГЭБ, поиск путей оптимизации их активной структуры, тем не менее, актуален по ряду причин. Прежде всего из-за ограниченности транспортных систем. Так, например, лекарственные вещества из класса габапентиноидов (производных гамма-аминомасляной кислоты) обладают способностью проникать через ГЭБ посредством взаимодействия с LAT1 рецепторами. Однако, как было показано ранее [9], возможности этой транспортной системы существенно ограничены, ввиду насыщенности рецепторов, а пассивному транспорту габапентиноидов препятствует их высокая растворимость. Увеличение доз вводимых препаратов может привести к значительным побочным эффектам, поэтому были предприняты попытки разработать системы доставки, позволяющие повысить эффективность транспорта через ГЭБ и, как следствие, достигать терапевтического эффекта при меньших количествах вводимого вещества [10].

Один из вариантов модификации структуры габапентиноидов подразумевает введение двух ключевых фрагментов: сложноэфирной группы с насыщенным или ароматическим радикалом, а также 1,4-дигидропиридинового цикла, связанного с основной молекулой амидной связью [11]. Такая модификация позволяет, во-первых, значительно повысить общую липофильность молекулы и, как следствие, увеличить эффективность проникновения через ГЭБ посредством пассивного транспорта. С другой стороны, за счёт способности фрагмента 1,4-дигидропиридина к биоокислению до заряженного пиридиния уже непосредственно в клетках-мишенях, молекула получает способность удерживаться там в значительно большем количестве, поскольку заряженные соединения с трудом проникают через липофильные клеточные барьеры и, таким образом, не могут подвергаться обратному транспорту. Совокупность этих модификаций в итоге увеличивает биодоступность, а также обеспечивает более длительный терапевтический эффект исходного препарата.

Целью нашего исследования являлось получение с использованием ретрометаболического подхода новых неописанных ранее производных габапентина, прегабалина и фенибута и изучение их противоэпилептической активности на пентилентетразольной модели эпилепсии у крыс.

На первом этапе реализации проекта были получены производные гамма-аминомасляной кислоты, габапентина и прегабалина с общей формулой I.

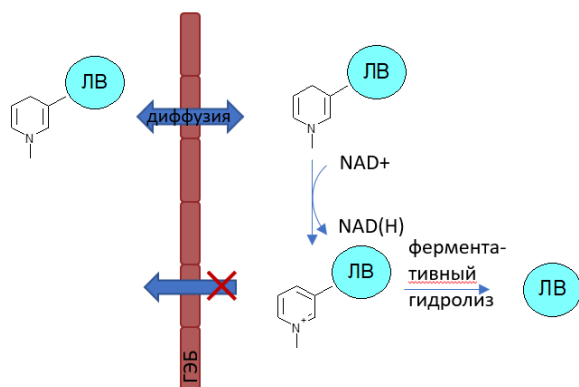


Рис. 1. Принцип действия окислительно-восстановительных химических систем доставки

Данные производные могут быть использованы в лекарственных композициях либо в виде свободного основания (I), либо в виде нетоксичных фармацевтических приемлемых солей (II) неорганических или органических кислот (например, в виде гидрохлорида, сукцината, аскорбата и других).

Как показано ранее [1] использование подобных препаратов в виде свободного основания или его соли не является принципиальным, поскольку в биологических средах (*in vivo*) и та и другая форма

способна преобразовываться в четвертичную соль III, которая будет обеспечивать удерживание искомого препарата в клетках головного мозга и обуславливать более длительный терапевтический эффект.

В рамках нашего исследования целевые препараты предполагается первоначально использовать в виде свободных оснований, поскольку такая более липофильная форма обладает большей потенциальной способностью проникновения через ГЭБ. Кроме, того, поскольку на втором этапе работы предполагается получение наносомальных форм целевых веществ на основе полилактидных наночастиц, перевод полученных соединений в форму соли также нецелесообразен, поскольку более липофильная структура будет лучше включаться в полимерную матрицу.

Для получения целевых соединений первоначально была использована реализованная ранее разными исследовательскими коллективами синтетическая схема, которая включает четыре стадии:

- модификацию карбоксильной группы - этерификацию габапентина различными спиртами (бензиловый спирт, циклогексанол, изо-пропанол, н-бутанол), с получением гидрохлоридов соответствующих эфиров;
 - модификацию аминогруппы - получение соответствующих амидов никотиновой кислоты;
 - кватернизацию полученных производных иодистым метилом;
 - восстановление промежуточных соединений дитионитом натрия с получением целевых 1,4-дигидропиридиниевых производных.
- Общая схема получения целевых соединений представлена ниже (рис. 2).

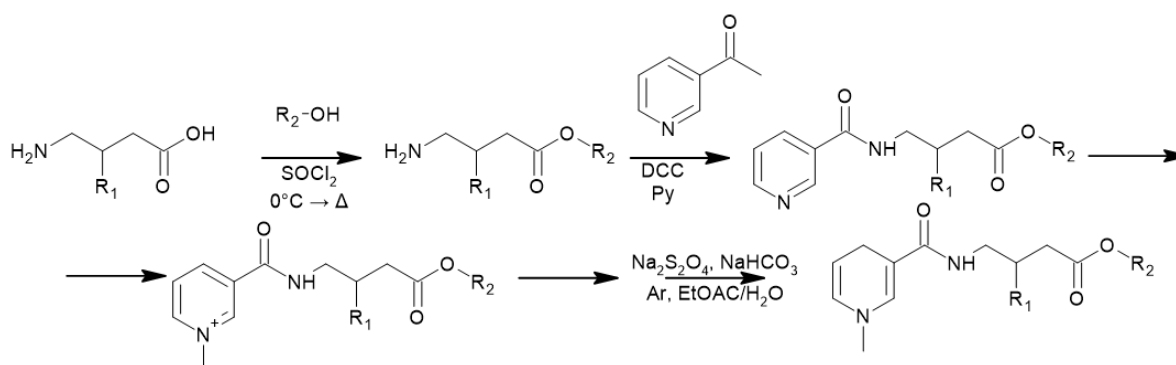


Рис. 2. Исходная схема синтеза производных ГАМК и её аналогов

По аналогии с представленной в литературе методикой [12, 13] этерификацию исходного габапентина проводили в среде спирта в присутствии тионилхлорида. Образующийся в этих условиях промежуточный хлорангидрид легко вступает во взаимодействие со спиртом, давая в качестве продукта гидрохлорид соответствующего эфира габапентина. Для осаждения целевого продукта из раствора к реакционной массе либо сразу прибавляли небольшое количество диэтилового эфира, либо проводили предварительную отгонку спирта в

вакууме. Полученные кристаллические технические продукты дополнительно перекристаллизовывали из смеси диэтиловый эфир / этанол в различных соотношениях в зависимости от их растворимости. Выходы эфиров габапентина составляли от 58 до 90%.

Модификацию аминогруппы синтезированных на первой стадии производных габапентина и получение соответствующих амидов никотиновой кислоты проводили в среде пиридина при активации карбоксильной группы циклогексилкарбодиимидом.

Выделение продукта проводили по стандартной методике, включающей удаление фильтрацией циклогексилмочевины, отгонку пиридина, экстракцию целевого продукта этилацетатом, промывку экстрактов водой и упаривание экстрагента. Кроме того, для продукта 2a потребовалась дополнительная очистка колоночной хроматографией (элюент хлороформ:метанол, градиентное элюирование). Все продукты были получены с чистотой более 95 % в виде вязких жёлтых масел.

Кватернизацию полученных производных габапентина иодистым метилом проводили в среде ацетона по стандартной методике.

Восстановление соединений 3a – 3c дитионитом натрия до соответствующих целевых 1,4-дигидропиридиновых производных проводили в деаэрированной воде в атмосфере аргона. Полученные соединения обладают высокой способностью к окислению на воздухе и на свету, ввиду чего их хранение следует проводить в инертной атмосфере в закрытой от попадания света ёмкости. Полученные целевые соединения первоначально представляют собой вязкие жёлтые масла, которые проявляют ограниченную способность к кристаллизации в смеси гексан / этилацетат.

Результаты работы представлены в Таблице №1.

Таблица №1

Соединение	R	LogP	Суммарный выход, %
4a	CH ₂ C ₆ H ₅	2,83±0,44	25,2
4b	п-С ₆ H ₁₁	3,14±0,43	33,2
4c	CH ₂ CH ₂ CH ₃	2,14±0,43	24,9

В результате проведённой работы установлено, что предложенная в литературе четырехстадийная схема позволяет получать целевые соединения с выходом не более 35%, а в отдельных случаях – около 25%. Учитывая довольно низкий суммарных, а также тот факт, что в качестве реагентов на разных стадиях используются высокотоксичные и вредные вещества (тионилхлорид, пиридин и метилиодид), что в свою очередь обуславливает дополнительные сложности при очистке продуктов в процессе наработки фармацевтических субстанций, поиск новых подходов и оптимизация методик синтеза ключевых промежуточных продуктов является актуальной задачей этого направления исследований.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за предоставление гранта №20-015-00220 А, при поддержке которого выполняется работа.

Список литературы

1. Feigin V.L. et al. Global, regional, and national burden of neurological disorders, 1990–2016: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016

// The Lancet Neurology. – 2019. – Vol.18. – № 5. – P. 459-480.

- Profaci C.P. et al. The blood–brain barrier in health and disease: Important unanswered questions / C.P. Profaci, R.N. Munj, R.S. Pulido, R. Daneman // Journal of Experimental Medicine. – 2020. – Vol. 217. – №. 4.
- Albayrak S. et al. Effect of transient focal ischemia on blood-brain barrier permeability in the rat: correlation to cell injury / S. Albayrak, Q. Zhao, B.K. Siesjö, M.-L. Smith // Acta neuropathologica. – 1997. – Vol.94. – №.2. – P. 158-163.
- Pardridge W.M. Targeting neurotherapeutic agents through the blood-brain barrier // Archives of neurology. – 2002. – Vol.59. – №.1. – P. 35-40.
- Arvanitis C.D. The blood–brain barrier and blood–tumour barrier in brain tumours and metastases / C.D. Arvanitis, G.B. Ferraro, R.K. Jain // Nature Reviews Cancer. – 2020. – Vol.20. – №.1. – P. 26-41.
- Meairs S. Ultrasound, microbubbles and the blood–brain barrier / S. Meairs, A. Alonso // Progress in biophysics and molecular biology. – 2007. – Vol.93. – №.1-3. – P. 354-362.
- Jo D.H. Size, surface charge, and shape determine therapeutic effects of nanoparticles on brain and retinal diseases. D.H. Jo, J.H. Kim, T.G. Lee, J.H. Kim // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. – 2015. – Vol.11. – №.7. – P. 1603-1611.
- Lajoie J.M. Targeting receptor-mediated transport for delivery of biologics across the blood-brain barrier. J.M. Lajoie, E.V. Shusta // Annual review of pharmacology and toxicology. – 2015. – Vol.55. – P. 613-631.
- Dickens D. et al. Transport of gabapentin by LAT1 (SLC7A5) / D. Dickens, S.D. Webb, S. Antonyuk, A. Giannoudis, A. Owen, S. Rädisch, S.S. Hasnain, M. Pirmohamed // Biochemical pharmacology. – 2013. – Vol.85. – №.11. – P. 1672-1683.
- Wilson B. Albumin nanoparticles for the delivery of gabapentin: preparation, characterization and pharmacodynamic studies / B. Wilson, Y. Lavanya, S.R.B. Priyadarshini, M. Ramasamy, J.L. Jenita // International Journal of Pharmaceutics. – 2014. – Vol.473. – №.1-2. – P.73-79.
- Pop E. Chemical systems for delivery of antiepileptic drugs to the central nervous system / E. Pop, N. Bodor. // Epilepsy research. – 1992. – Vol.13. – №.1. – P. 1-16.
- Namdeo K. P. Synthesis and Anticonvulsant Activity of Prodrug of Gabapentin / K.P. Namdeo, S.K. Shrivastava // Asian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol.23. – №.4. – P. 1861.
- Anderson W.R. et al. Anxiolytic activity of a brain delivery system for GABA / W.R. Anderson, J.W. Simpkins, P.A. Woodard, D. Winwood, W.C. Stern, N. Bodor // Psychopharmacology. – 1987. – V.92. – №.2. – C. 157-163.

УДК: 547.824'594.3

Серегин М.С., Попков С.В.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-МЕТИЛ-2,4-ДИФЕНИЛ-3-АЗАБИЦИКЛО[3.3.1]НОНАН-9-ОНОВ - КЛЮЧЕВЫХ ИСХОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ФУНГИТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Серегин Максим Сергеевич - магистрант 1-го года обучения кафедры химии и технологии органического синтеза, факультета химико-фармацевтических технологий и биомедицинских препаратов;
e-mail: gurrugod@gmail.com

Попков Сергей Владимирович, к. х. н., доцент, заведующий кафедрой химии и технологии органического синтеза.

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

Разработан двухстадийный метод получения 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов из замещенных бензальдегидов и циклогексанона.

Ключевые слова: 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-он, бензальдегид, метилирование, реакция Манниха, циклогексанон

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED 3-METHYL-2,4-DIPHENYL-3-AZABICYCLO [3.3.1] NONAN-9-ONES - KEY SOURCE COMPOUNDS FOR FUNGITOXIC SUBSTANCES

Seregin M.S., Popkov S.V.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

Synthetic method of obtaining 2,4-diphenyl-3-methyl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones by two steps from substituted benzaldehydes and cyclohexanone was elaborated.

Key words: 3-azabicyclo[3.3.1] nonan-9-on, benzaldehyde, Mannich reaction, methylation, cyclohexanone.

3-Азабициклононаны представляют из себя гетероциклическую систему, которая широко встречается в природе в различных биологически активных структурах, например, в дитерпеновых алкалоидах *элатине*, *нудикаулине* и в ряде других соединений. Многие замещенные 3-азабициклононаны проявляют цитотоксические, антимикробактериальные, противогрибковые и другие свойства [1]. Данная работа посвящена разработке удобного метода получения замещенных 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 1,

которые представляют собой ключевые интермедиаты для получения широкого ряда различных соединений с фунгитоксичными свойствами. На основе данных кетонов получены 2,4-[диарил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-ил]-5-спиро-4-ацетил-2-(ацетиламино)-1,3,4-тиадиазолины 2 [2] и О-метилоксимы 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 3 [3], которые проявляют высокую фунгицидную и бактерицидную активность (рис.1).

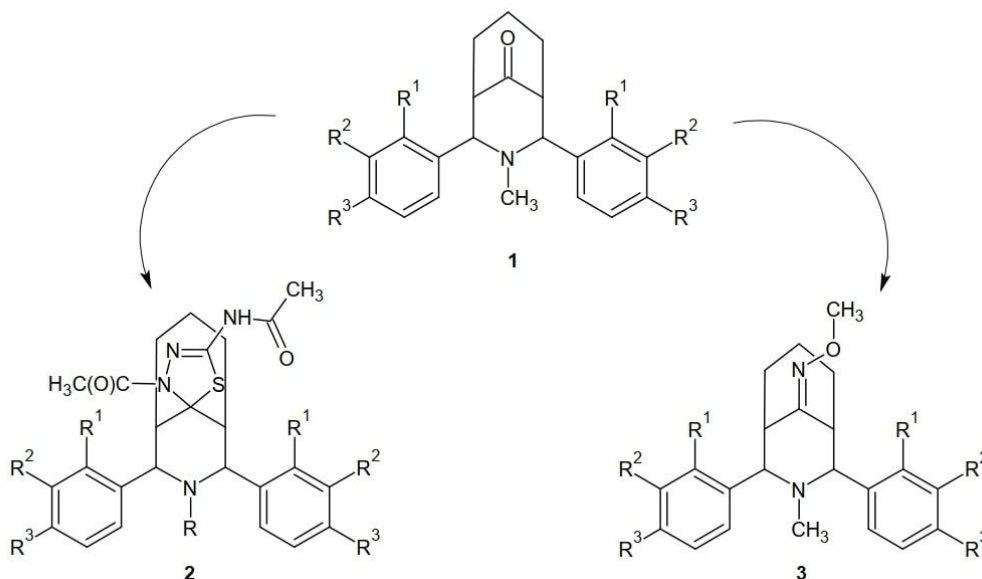


Рис. 1 - Примеры биологически активных веществ на основе замещенных 3-алкил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов

Стоит отметить то, что большая библиотека замещенных 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **1** может быть получена при использовании ряда замещенных бензальдегидов на стадии циклоконденсации до промежуточных 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов, а также за счет последующих модификаций по карбонильной и amino группам. Широкий спектр целевых молекул позволит оптимизировать процесс скрининга молекул обладающих наибольшей, например, фунгицидной активностью.

Исходные замещенные 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-оны **4** получали реакцией Манниха аналогично описанным методикам [3,4,5,6], однако воспроизвести их с высоким выходом не удалось. В результате циклоконденсации была получена смесь продуктов: минорных целевых веществ с мажорными замещенными 2,6-

бисбензилиденциклогексанонами **5**, которые образовывались в результате параллельно протекающей конденсации Кляйзена-Шмидта. Стоит отметить что подобные бисбензилиденциклогексаноны используют в синтезе фунгицитоксичных соединений [7]. Так, например, в нашей лаборатории в результате трехстадийных превращений был получен ряд диспиро[2.1.2.3]деканолов, некоторые из которых превосходили по фунгитоксичности эталон тридимефон [8].

После проведения серии экспериментов в условиях варьирования растворителей, количества ацетата аммония, температуры проведения реакции, а также применении модификации с применением водоотнимающих средств в экспериментах №5 и №6, которая заключалась в использовании молекулярных сит. Оптимизацию условий циклоконденсации проводили реакции проводили при использовании в качестве сходного 4-хлорбензальдегида (Таблица 1).

Таблица 1 - Подбор оптимальных условий получения 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-она **4c** циклоконденсацией по Манниху

№	растворитель	AcONH ₄	T, °C	Добавление	Выход 4c , %
1	EtOH абс.	1 экв.	30-40	-	масло*
2	EtOH абс.	1 экв.	reflux	-	масло*
3	MeOH	1 экв.	30-40	-	масло*
4	MeOH	1 экв.	reflux	-	масло*
5	EtOH абс.	1,5 экв.	reflux	Мол. сита	следы
6	EtOH абс.	2 экв.	reflux	Мол. сита	10
7	EtOH абс.	1,5 экв.	r.t.	-	масло*
8	EtOH абс.: Et ₂ O 9:1	1,5 экв.	r.t.	-	30

* - получена смесь веществ **4c** и **5c**, которую возможно разделить только при помощи колоночной хроматографии

По методике с условиями №8 получается наилучший результат, для её проведения следует учитывать следующие особенности: в качестве растворителя следует применять абсолютный этанол, соотношение реагентов – бензальдегид : циклогексанон : ацетат аммония = 2:1:1.5, реакция проводится при комнатной температуре, при умеренном перемешивании в течение недели с

добавлением диэтилового эфира (10 об. % по отношению к этанолу). Выпавший осадок отфильтровывают и промывают смесью этанол:диэтиловый эфира=2:1. По данной методике был получен ряд замещенных 2,4-бис(фенил)-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов с выходами 30-50% (рис. 2, Таблица 2, Таблица 3).

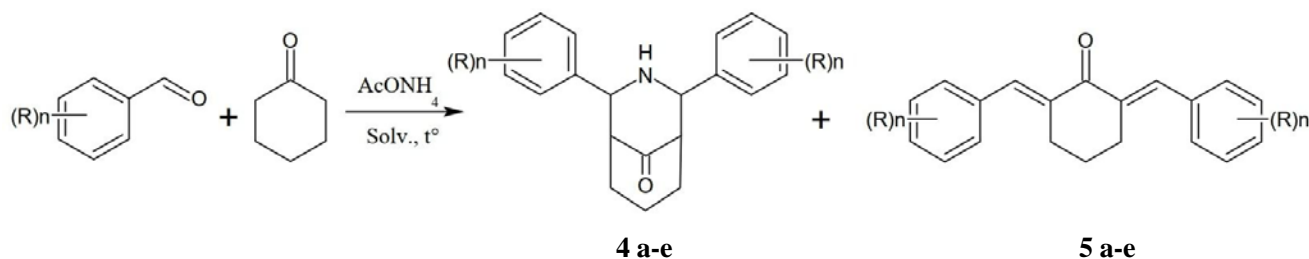


Рис. 2 – Схема синтеза замещенных 2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов **4a-e**

Таблица 2 - Выход и физико-химические свойства полученных соединений 4 а-е.

Соединение	R	Выход, %	T пл., °C
4 а	4-F	50 (ср. с лит. [3] 48)	185-186 (ср. с лит. [3] 198)
4 б	4-Cl	30 (ср. с лит. [3] 47)	168-169 (ср. с лит. [3] 174)
4 с	4-Br	35 (ср. с лит. [3] 55)	176-179 (ср. с лит. [3] 198)
4 d	4-CH ₃	0*	-
4 e	2,4-Cl	0*	-

*-было обнаружено, что при использовании бензальдегидов с донорными и орто-замещенными заместителями в кольце образуются лишь побочные продукты реакции - замещенные 2,6-бисбензилиденциклогексаноны 5d,e.

Таблица 3 - ¹H ЯМР-спектры полученных соединений 4 а-с

Соединение	Данные ¹ H ЯМР-спектроскопии, (300 MHz, δ, м.д.; J, Гц, в CDCl ₃)
4 а	1.38-1.67 м (H, 7e), 1.64-1.78 м (2H, 6a,8a), 1.84-1.91 д (2H,NH, 6e, J=4.76), 1.91-1.96 д (H, 8e, J=4.76), 2.47 с (2H, 1,5), 2.70-2.89 м (H, 7a), 4.40 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 7.09-7.21 д (4H, 3',5', J=8.80), 7.48-7.56 д (4H, 2',6', J=8.44)
4 б	1.38-1.67 м (H, 7e), 1.65-1.78 м (2H, 6a,8a), 1.85-1.90 д (2H,NH, 6e, J=4.76), 1.90-1.95 д (H, 8e, J=4.76), 2.45 с (2H, 1,5), 2.72-2.87 м (H, 7a), 4.40 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 7.36-7.42 д (4H, 3',5', J=8.80), 7.46-7.52 д (4H, 2',6', J=8.44)
4 с	1.38-1.67 м (H, 7e), 1.65-1.79 м (2H, 6a,8a), 1.86-1.91 д (2H,NH, 6e, J=4.76), 1.90-1.95 д (H, 8e, J=4.76), 2.46 с (2H, 1,5), 2.70-2.85 м (H, 7a), 4.39 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 7.43-7.49 д (4H, 3',5', J=8.80), 7.50-7.59 д (4H, 2',6', J=8.44)

При проведении второй стадии метилирования 3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 4а-с была опробована литературная методика получения замещенных 3-метил-2,4-бис(фенил)-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов с использованием йодметана аналогично [3]. В ходе реакции метилирования метилиодидом обнаружилось, что при кипячении в ацетоне метилирование проходило лишь частично на 20%, возможно из-за того, что метилиодид частично улетал в ходе реакции. Тогда были предложены 2 варианта: в первом случае проводить реакцию под давлением в закрытом сосуде, во втором случае заменить метилиодид на диметилсульфат. При использовании в качестве метилирующего агента диметилсульфата реакционная масса начинала постепенно осмолиться, в присутствии оснований протекало ретро-Манних взаимодействие и наблюдалось увеличение побочного продукта - 2,6-бисбензилиденциклогексанона, как следовало из данных контроля реакции с помощью ТСХ. В качестве альтернативной была опробована методика получения 3-метил-2,4-бис(фенил)-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов по Лейкарту-Валлаху с использованием муравьиной кислоты и формалина в отношении 1:1:1 при кипячении в диоксане аналогично [9] (рис. 3).

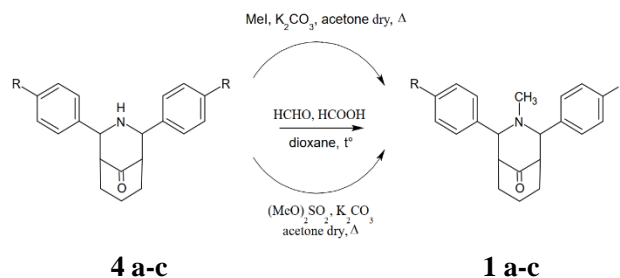


Рис. 3 – Схема синтеза замещенных 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 1а-с

По данным ТСХ обнаружилось, что после того как весь формалин прореагирует в смеси оставался исходный кетон 4а-с, после добавления ещё трети от начальных загрузок формалина и муравьиной кислоты, метилирование проходило до конца. Затем реакционную массу остужают, на РПИ отгоняют диоксан, воду, остатки формалина и муравьиной кислоты, добавляют к остатку метанол и раствор водного аммиака и перемешивают в течение 1 ч. Потом смесь экстрагируют хлористым метилом, сушат над сульфатом магния и упаривают на РПИ. Так были получены целевые замещенные 3-метил-2,4-бис(фенил)-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-оны 1 а-с с выходами 61-66% (Таблица 4, Таблица 5).

Таблица 4 - Выход и физико-химические свойства 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 1a-c

Соединение	R	Выход, %	T пл., °C
1a	4-F	61 (ср. с лит. [6] 68)	194-195 (ср. с лит. [6] 193-194)
1b	4-Cl	64 (ср. с лит. [6] 66)	163-165 (ср. с лит. [6] 175-176)
1c	4-Br	66 (ср. с лит. [6] 65)	159-161 (ср. с лит. [6] 170-171)

Таблица 5 - ¹H ЯМР-спектры 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 1a-c

Соединение	Данные ¹ H ЯМР-спектроскопии, (300 MHz, δ, м.д.; J, Гц, в CDCl ₃)
1a	1.48-1.52 м (H, 7e), 1.60-1.73 м (2H, 6a,8a), 1.85-1.90 м (2H, 6e), 1.90-1.95 д (H, 8e, J=4.76), 1.95 с (3H, Me), 2.40 с (2H, 1,5), 2.78-2.93 м (H, 7a), 3.73-3.75 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 7.08-7.28 м (4H, 3',5'), 7.43-7.69 м (4H, 2',6')
1b	1.48-1.54 м (H, 7e), 1.60-1.72 м (2H, 6a,8a), 1.85-1.90 м (2H, 6e), 1.90-1.95 д (H, 8e, J=4.76), 1.96 с (3H, Me), 2.41 с (2H, 1,5), 2.74-2.87 м (H, 7a), 3.71-3.76 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 6.99-7.44 м (4H, 3',5'), 7.44-7.85 м (4H, 2',6')
1c	1.50-1.57 м (H, 7e), 1.61-1.75 м (2H, 6a,8a), 1.87-1.92 м (2H, 6e), 1.93-1.95 д (H, 8e, J=4.76), 1.97 с (3H, Me), 2.43 с (2H, 1,5), 2.76-2.91 м (H, 7a), 3.73-3.76 д (2H, 2a,4a, J=2.20), 6.89-7.24 м (4H, 3',5'), 7.43-7.82 м (4H, 2',6')

Таким образом был разработан метод получения целевых замещенных 3-метил-2,4-дифенил-3-азабицикло[3.3.1]нонан-9-онов 1a-c из которых возможно синтезировать представительный ряд соединений потенциально обладающих фунгицидной активностью за счёт модификации по карбонильной и аминокгруппам.

Список литературы

1. Aniszewski T. Alkaloids — secrets of life. Amsterdam: Elsevier. — 2007. — 316 p.
2. Rani M., Ramachandran R., Kabilan S. Efficient Synthesis of Novel 2,4-[Diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-yl]-5-spiro-4-acetyl-2-(acetylamino)-1,3,4-thiadiazolines // J. Syn. Org. Chem. — 2011. — Vol.40. — P. 1694-1700.
3. Parthiban, Paramasivam. Synthesis, complete NMR spectral assignments, and antifungal screening of new 2,4-diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-one oxime derivatives // Monatsh. Chem. — 2010. — Vol.141. №.1. — P. 79-93.
4. Al-Rubaye, Baidaa K. An efficient one-pot approach for the formation of phenanthridine derivative; synthesis and spectral characterization. // Chem. Sin. — 2017. — Vol.8. №.3. — P. 365-370.
5. Garcias-Morales, Cesar. Investigation of the role of stereoelectronic effects in the conformation of piperidones by NMR spectroscopy and X-ray diffraction. // J. Org. Chem. — 2015. — Vol.11. — P. 1973-1984.
6. Park, Dong H.. Design, synthesis, stereochemistry and antioxidant properties of various 7-alkylated 2,4-diaryl-3-azabicyclo[3.3.1]nonan-9-ones. // Bioorg. Med. Chem. Lett. — 2012. — Vol.22., №.18. — P. 6004-6009.
7. Tripathi, Rama P. Synthesis, in silico screening and bioevaluation of dispiro-cycloalkanones as antitubercular and mycobacterial NAD⁺-dependent DNA ligase inhibitors. // Med. Chem. Comm. — 2011. — Vol.2., №.5. — P. 371-377.
8. Попков С.В., Серёгин М.С., Трифиленкова А.А., Алексеенко А.Л. Замещенные 4-(азол-1-илметил)-1,6-бисфенилдиспиро[2.1.2.3]декан-4-олы, способ их получения и фунгицидная композиция на их основе // Пат. RU 2730490 (РФ) - Заявл. -21.11.2019, опублик. — 24.08.2020.
9. Байсалбаева С.А, Омаров Т.Т., Никитина Е.Т. Синтез и антимикробная активность ацетиленовых производных азабициклононана // Хим.-фарм. журн. — 1985. — Т.19., №.5. — С. 550-552.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 7 (242)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9