

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 7

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

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

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 7 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 159 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», 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

Абдувахидова А.А., Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Атамас К.А., Константинова Д.А. Способы регулирования жизнеспособности эпоксидных связующих	6
Анафина Н.М., Воронцов М.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В. Гексапроизводные циклотрифосфазены на основе сложных эфиров аминокислот	9
Баранникова Л.В., Колосова О.Ю., Лозинский В.И. Исследование влияния состава растворителей на физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта	12
Будушина Е.М., Костандян Е.С., Кордюкова А.П., Дятлов В.А., Мендруль В.В. Полимерные агенты трансфекции для внутриклеточной доставки лекарств на основе гиалуроновой кислоты.....	15
Бурмицкий М.С., Гребенева Т.А. Эпоксидное связующее с повышенными прочностными характеристиками для создания сверхлегких конструкций, применяемых в авиационной и ракетно-космической промышленности	18
Воронина Е.И., Кирьянова Ю.Д., Малышев А.М., Тарасов И.В., Сиротин И.С. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных смол с регулируемой функциональностью	22
Герасимова К.Д., Маркова М.А., Олихова Ю.В., Митягина В.Н. Перспективные многослойные тканепленочные материалы для оболочек привязных аэростатов и дирижаблей.....	27
Давидьянц Н.Г., Ливковский В.С., Кравченко Т.П., Федякова Н.В. Влияние углеродных добавок на термостабильность композитов на основе полипропилена	32
Давидьянц Н.Г., Новикова Д.В., Свиридова С.Д., Кравченко Т.П., Колдаева Т.Ю. Особенности наполнения полипропилена углеродными добавками	35
Давыдов Р.Э., Костандян Е.С., Дятлов В.А. Первый представитель семейства тройных гребнеобразных сополимеров разной химической природы.....	38
Дорофеева Р.А., Тузова С.Ю. Основные ошибки в формуле изобретения при патентовании полимерных композиций	41
Елизова О.С., Федякова Н.В., Нестерова А.Г. Лакокрасочный материал для эпоксидных напольных покрытий.....	44
Канунникова А.В., Бредов Н.С., Горелова П.В. Влияние условий процесса гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на стабильность образующихся олигометилсилсесквиоксанов	47

Клюенко М.А., Пашева Е.Ю., Тихонов Д.А., Биличенко Ю.В.

Катионная полимеризация гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена ...50

Ковалев М.В., Олихова Ю.В., Синицин А.Ю., Сердюкова А.В.

Влияние активного разбавителя на поверхностные, реологические и механические свойства эпоксидной композиции55

Костромина Н.В., Лукашов Н.И., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Горбунова И.Ю., Крамарев Д.В., Шестерин Н.Д., Кочергин А.Н., Пивсаев В.Ю., Калиновский Д.С.

Перспективные полимерные связующие для создания греющих покрытий58

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Константинова Д.А., Абдувахидова А.А., Осипчик В.С.

Исследование влияния комбинированного отвердителя на основе триэтаноламинотитаната и алифатического аминного отвердителя на прочностные свойства композитного материала62

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

Связующее на основе эпоксидной диановой смолы для вакуумной инфузии66

Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тямина В.В., Рыжов Е.С., Горбунова И.Ю.

Связующее на основе эпоксидной диановой смолы, модифицированной эпоксифосфазеном.....69

Мясникова М.Е., Костандян Е.С., Дятлов В.А.

Синтез полимеров носителей на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, содержащих боковые этил-2-цианоакрилатные заместители72

Немочкин М.Ю., Тихонов Н.Н., Шаманаев Д.Л.

Антиблокирующие добавки на основе полидиметилсилоксанов.....75

Плешкевич Д.В., Осипчик В.С., Пискарёв Н.А., Киселёва Н.С., Коробко Е.А., Алексеев А.А.

Модификация смеси акрилонитрилбутадиенстрольного пластика с полиамидом малыми добавками эпоксидного олигомера.....78

Романов А.А., Костромина Н.В., Горбунова И.Ю.

Аспекты технологии вулканизации фторсилоксановых эластомеров.....81

Старостенков А.С., Апанович Н.А.

Огнезащитная эффективность армированного интумесцентного огнезащитного покрытия84

Сурначева М.М., Федякова Н.В., Павлов А.В.

Лакокрасочный материал промышленного назначения для кракелюра87

Ходева С.И., Луцкий А.М., Гребенева Т.А.

Эпоксидное связующее на основе аминоксодержащих смол для ПКМ с повышенной теплостойкостью и стойкостью к ударам90

Чижменко М.О., Нестерова А.Г.

Влияние пигмента, наполнителей и функциональных добавок на стабильность полиуретановой водной дисперсии для получения водно-дисперсионной краски, упакованной в аэрозольный баллон95

Щепелев А.А., Ефремова А.А., Чалая Н.М., Цапенко И.Н.

Изучение свойств тканеплёночных материалов на основе полиуретановой плёнки100

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Горбунов М.А., Кислова П.К., Боваева А.Т., Баскакова А.В.

Сравнительный анализ механизмов окисления алкилароматических углеводов...103

Вержичинская С.В., Гришко Л.К., Мохонько Д.С.

Сравнительная характеристика Раман- и ИК-спектров гидропероксидов при прогнозировании кинетических параметров окисления алкилароматических углеводов108

Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков, И.А. Козловский, В.С. Дубровский, А.И. Луганский, М.Р.

Козловский, А.А. Гурьянов, Князев М. Ю., Дюбанов М. В.

Разработка математической модели реактора и технологической схемы промышленного получения 2-феноксизтанола.....112

Веселинович А.М., Подпорина Д.А, Касимова О.А., Никитюк Д.С., Раковица Н.Ю.,

Воронов М.С., Козловский Р.А.

Контролируемая радикальная олигомеризация высших алкилметакрилатов117

Лучкин М.С., Досов К.А., Муравьева К.А.

Получение углерод-углеродных композиционных материалов с добавками: графеновые нанопластины, терморасширенный графит, углеродные нанотрубки121

Маланьин А.А., Басанова Е.И., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

Синтез производных имидазола и их антиортопоксвирусная активность124

Михеев Н.А., Басанова Е.И., Бормотов Н.И., Серова О.А., Мазурков О.Ю., Шишкина Л.Н.,

Никитина П.А.

Синтез бензолсульфамидов и их активность в отношении вируса осповакцины.....128

Проскуряков И.А., Басанова Е.И., Никитина П.А.

Синтез замещенных производных бензотиазола131

Козловский М.Р., Перерва О.В., Козловский Р.А., Козловский И.А.

Моделирование непрерывного процесса синтеза бутиллактата134

Зайцева В.А., Макаров А.С., Половцева П.П., Скудин В.В., Тарасенко М.А.

Анализ углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах в режиме экстрактора138

Макшанова А.О., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Дегтярева В.А., Райтман О.А.

Физико-химические и комплексообразующие свойства монослоев лентгмюра на основе 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолина]147

Кузнецов И.О., Глебездина У.С., Назарова А.О., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Влияние среды на спектрофотометрические характеристики комплексов спиросоединений151

Гарин С.П., Кутасевич А.В., Митянов В.С., Райтман О.А.

Ацидохромные системы на основе кумаринового производного дифильного спиропирана155

УДК 675.028

Абдувахидова А.А., Полунин С.В., Горбунова И.Ю., Атамас К.А., Константинова Д.А.

Способы регулирования жизнеспособности эпоксидных связующих

Абдувахидова Алина Абдусаматовна – студентка группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс;
 Полунин Степан Владимирович – к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;
 polunin.s.v.@muctr.ru

Горбунова Ирина Юрьевна - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;
 Атамас Кирилл Андреевич – студент группы МП-21 кафедры технологии переработки пластмасс;
 Константинова Дарья Александровна – студентка группы МП-11 кафедры технологии переработки пластмасс;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано влияние активного разбавителя и растворителя на процесс отверждения наполненной эпоксидной системы. Показано, что активный разбавитель ускоряет процесс отверждения на ранних стадиях, а введение растворителя напротив способствует его замедлению. Установлено оптимальное количество растворителя для регулирования жизнеспособности эпоксидного связующего.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активный разбавитель, реокинетика отверждения, диэлектрический анализ.

Methods of epoxy binder pot-life control

Abdulahidova A.A., Polunin S.V., Gorbunova I.Yu., Atamas K.A., Konstantinova D.A.

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

An investigation has been conducted into the influence of active diluent and solvent on the curing process of a filled epoxy system. The findings demonstrate that the presence of an active diluent has a positive effect on the rate of curing in the initial stages, while the introduction of a solvent has a detrimental effect on this process. The optimum amount of solvent for the control of epoxy binder pot-life has been determined.

Keywords: epoxy oligomer, active diluent, curing rheokinetic, dielectric spectroscopy.

Введение

Эпоксидные смолы используются при создании красок и эмалей для защиты металлических изделий от воздействий окружающей среды. Их преимуществами являются устойчивость к коррозии и плесени, высокая адгезия к металлам, низкая усадка при отверждении [1, 2]. Также известно, что эпоксидные олигомеры отверждаются без выделения вредных летучих веществ, что позволяет легко применять лакокрасочные материалы на основе данного класса соединений в быту, в изделиях, находящихся в непосредственном контакте с человеком. Зачастую эти системы поставляются в виде двухкомпонентного полуфабриката и отверждаются агентами холодного типа, например, ПЭПА, ТЭТА и их растворы в маслах различной природы, например, Л-20, ПО-300 и т.д. Эпоксидные связующие часто являются наполненными. Наполнители в материале выполняют различные функции: окрашивание в необходимый цвет, регулирование вязкости связующего, повышение матовости полимерного покрытия. Если система является высоконаполненной (свыше 75 об. %) нередко возникает проблема высокой вязкости, что затрудняет переработку связующего в изделия. Для снижения вязкости необходимо применять различные разбавители: неактивные, например, пластификаторы, и активные. Среди активных разбавителей известна серия отечественных продуктов торговой марки “Лапроксид”, представляющая собой моно-, ди- или трехфункциональные глицидиловые эфиры спиртов и фенолов. Активные разбавители встраиваются в сетку химических связей в процессе отверждения и их введение не приводит к существенному снижению теплостойкости эпоксидных полимеров. Активный разбавитель в отличие от

пластификатора не будет мигрировать в объеме эпоксидного связующего или полимера, что может привести к нежелательному градиенту физико-механических свойств. В качестве растворителей используют спирты (н-бутанол, диацетоновый спирт), кетоны (ацетон, метилизобутилкетон), ароматические углеводороды (толуол, ксилол) или различные смеси вышеперечисленных органических веществ [3]. Основным требованием к используемому растворителю является его способность к испарению из связующего, поскольку наличие даже незначительных следов низкомолекулярных соединений может привести к снижению физико-механических свойств полимеров на 10-15 %. В связи с этим представляет интерес исследовать влияние активного разбавителя марки Лапроксид-703 и растворителя м-ксилола на процесс отверждения, для чего подходят методы реометрии и диэлектрического анализа [4].

Экспериментальная часть

В данной работе объектами исследования являются наполненные эпоксидные связующие, активные разбавители и растворители. Связующие готовили на основании эпоксидного олигомера марки KER-828 и отвердителя полиэтиленполиамина (ПЭПА). В связующие добавляли неорганический наполнитель микрокальцит (размер частиц 3 мкм) в количестве 150 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. KER-828. В качестве активного разбавителя использовали Лапроксид-703 в количествах 15, 20 и 30 м.ч. на 100 м.ч. KER-828. Растворитель м-ксилол предварительно смешивали с отвердителем в количестве 35, 50 и 60 % от массы ПЭПА. Общее количество отвердителя рассчитывали с учетом эпоксидного числа смолы и активного разбавителя для каждой композиции.

Реокинетику отверждения исследовали на реометре Kinexus ultra+ (Netzsch, Selb, Germany) в измерительной системе плоскость-плоскость со скоростью сдвига 1 с^{-1} , а также методом диэлектрического анализа на приборе DEA 288 Ionic (Netzsch, Selb, Germany).

На первом этапе представляло интерес исследовать влияние активного разбавителя на кинетику отверждения эпоксидного олигомера. На рисунке 1 показана зависимость сдвиговой вязкости связующих от времени отверждения в полулогарифмических координатах.

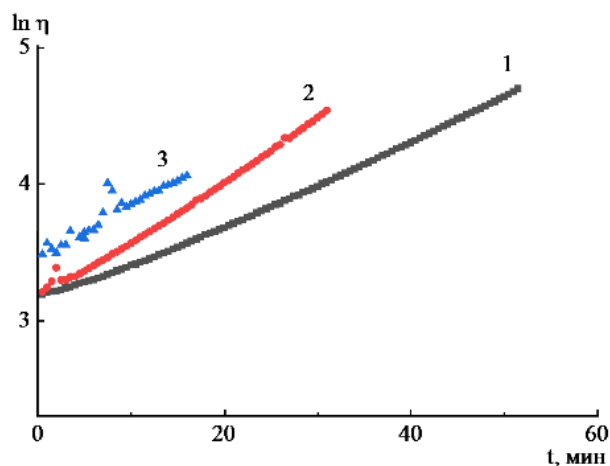


Рис. 1. Зависимость натурального логарифма сдвиговой вязкости от времени отверждения; 1 – KER-828+Лапроксид-703 (15 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА; 2 – KER-828+Лапроксид-703 (20 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА; 3 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА.

Видно, что с увеличением содержания Лапроксида-703 угол подъема кривых увеличивается, т.е. вязкость нарастает быстрее в процессе отверждения. Сдвиговая вязкость зависит от времени отверждения согласно уравнению (1):

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{k_\eta t}, (1)$$

где η – сдвиговая вязкость, Па·с; η_0 – начальная сдвиговая вязкость, Па·с; k_η – константа нарастания вязкости, мин^{-1} ; t – время отверждения, мин.

Прологарифмировав уравнение (1), можно рассчитать константу нарастания вязкости из рисунка 1 как тангенса угла наклона графика. В таблице 1 представлены рассчитанные значения констант.

Таблица 1. Константа нарастания вязкости для эпоксидных связующих с различным содержанием Лапроксида-703

Объект исследования	$k_\eta, \text{мин}^{-1}$
KER-828+Лапроксид-703(15 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА	0,029
KER-828+Лапроксид-703(20 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА	0,045
KER-828+Лапроксид-703(30 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА	0,033

С увеличением содержания Лапроксида-703 с 15 до 20 м.ч. в смеси значение константы нарастания вязкости увеличивается, т.е. процесс отверждения ускоряется. Вероятно, это может быть связано с повышением реакционной активности Лапроксида-703 по сравнению с KER-828. При дальнейшем повышении количества активного разбавителя наблюдается некоторое снижение k_η . Вероятно это связано с ограничением взаимодействия между молекулами отвердителя и реакционноспособными группами KER-828 ввиду повышенной вязкости связующего.

Далее представляло интерес исследовать влияние растворителя на процесс отверждения эпоксидной системы. Для этого в состав с 30 м.ч. активного разбавителя вводили различное количество растворителя м-ксилола (рис. 2).

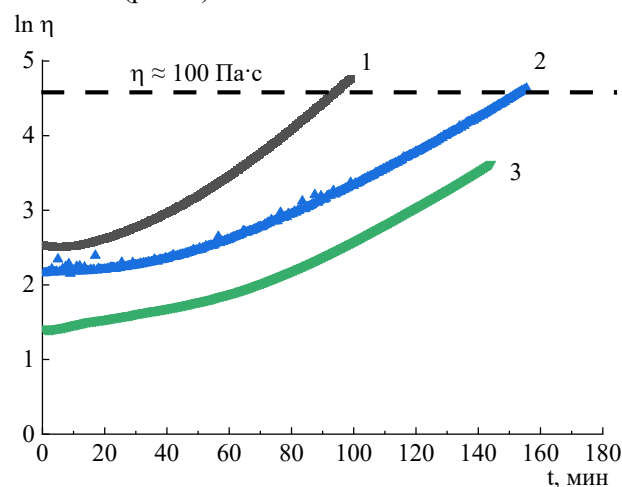


Рис. 2. Зависимость натуральной сдвиговой вязкости от времени отверждения; 1 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА+м-ксилол (35%); 2 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА+м-ксилол (50%); 3 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнитель+ПЭПА+м-ксилол (60%).

Как видно из графика, увеличение содержания растворителя в 1,5-3,5 раза снижает начальную вязкость и существенно замедляет процесс отверждения, что объясняется разбавлением реакционноспособной смеси. Часто под понятием “жизнеспособности” связующего понимают время набора им вязкости в 100 Па·с. Состав без растворителя теряет свою жизнеспособность через 95 минут, а добавление м-ксилола в количестве 60 % от массы отвердителя приводит к тому, что разбавленная смесь через 95 минут отверждения имеет вязкость всего 12 Па·с. Избыточная жизнеспособность может наоборот негативно сказываться на эксплуатационных свойствах полимерного покрытия поскольку оно будет хуже удерживаться на вертикальных поверхностях.

По зависимостям на рисунке 2 также рассчитали константы нарастания вязкости (таблица 2). Видно, что введение растворителя приводит к снижению данного параметра ~ в 2-3 раза по сравнению с системой без растворителя. Это также связано с замедлением

процесса отверждения на ранних стадиях в присутствии м-ксилола.

Таблица 2. Константа нарастания вязкости для эпоксидных связующих с различным содержанием растворителя

Объект исследования	k_{η} , мин ⁻¹
KER-828+Лапроксид-703(15 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА +м-ксилол (35%)	0,018
KER-828+Лапроксид-703(20 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА +м-ксилол (50%)	0,009
KER-828+Лапроксид-703(30 м.ч.) +наполнитель+ПЭПА +м-ксилол (60%)	0,008

На третьем этапе работы исследовали процесс отверждения систем с 30 м.ч. Лапроксида-703 без растворителя и с 50 % м-ксилола методом диэлектрического анализа (рис. 3). В процессе отверждения ионная вязкость нарастает поскольку имеет место постепенное повышение уровня эффективной вязкости самого связующего, что затрудняет подвижность ионов и диполей, которые пытаются ориентироваться вдоль направления электрического поля.

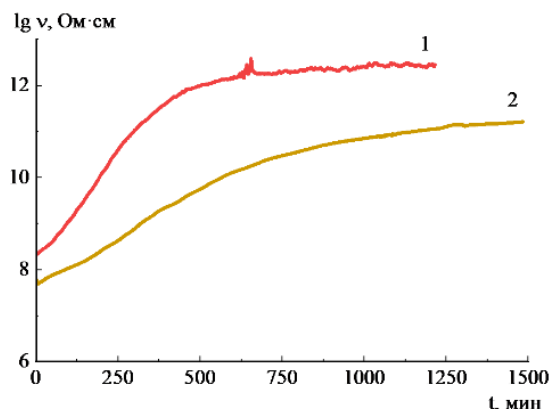


Рис. 3. Зависимость десятичного логарифма ионной вязкости от времени отверждения; 1 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнители+ПЭПА; 2 – KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.)+наполнители+ПЭПА+м-ксилол (50 %).

Достижение постоянства диэлектрических характеристик свидетельствует о глубоких стадиях процесса сшивки. Также по кривой логарифма ионной

вязкости можно определить время гелеобразования связующего как середину восходящего участка (таблица 2).

Таблица 2. Константа нарастания вязкости

Название состава	Время гелеобразования, мин
KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.) +наполнители+ПЭПА	170
KER-828+Лапроксид-703 (30 м.ч.) +наполнители+ПЭПА+м-ксилол (50 %)	251

Результаты двух методов анализа сходятся в том, что введение м-ксилола приводит к снижению начальной вязкости, замедлению процесса отверждения и увеличению времени гелеобразования. Пониженная предельная ионная вязкость на рисунке 3, видимо, связана с проводящими характеристиками м-ксилола.

Заключение

Таким образом, методами реометрии и диэлектрического анализа установлено, что введение активного разбавителя Лапроксида-703 ускоряет процесс отверждения (константа нарастания вязкости увеличивается с 0,029 до 0,045 мин⁻¹), а добавление разбавителя м-ксилола, наоборот, замедляет и увеличивает время гелеобразования со 170 до 251 мин. Введение растворителя позволяет значительно снизить начальный уровень вязкости связующего, что важно для переработки высоконаполненных систем.

Список литературы

1. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. СПб.: Профессия, 2008. 560 с.
2. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: Пэйнт-Медиа, 2006. 200 с.
3. Шутова А.Л., Сабадах Е.Н. Основы рецептуростроения лакокрасочных материалов: учебное пособие. Минск: БГТУ, 2017. 126 с.
4. Carlos Y. Shigue et al. Monitoring the Epoxy Curing by the Dielectric Thermal Analysis Method // IEEE Transactions on applied superconductivity. 2004. Vol. 14 (2). P. 1173-1176.

УДК 661.638:547.466:547-326

Анафина Н.М., Воронцов М.А., Рыбян А.А., Биличенко Ю.В.

Гексапроизводные циклотрифосфазены на основе сложных эфиров аминокислот

Анафина Назира Маратовна – магистрантка 1 курса кафедры химической технологии пластических масс; anf_nr@mail.ru.

Воронцов Максим Алексеевич – магистрант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Рыбян Артем Алексеевич – аспирант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

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

*В статье рассмотрены гексапроизводные соединения, синтезированные путем полного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на сложные эфиры 4-аминобензойной кислоты, такие как этил-4-аминобензоат и 2-этилгексил-4-аминобензоат.**Ключевые слова: органопроизводные циклотрифосфазенов, гексахлорциклотрифосфазен, сложные эфиры аминокислот.***Hexase-substituted cyclotriphosphazenes based on amino acid esters**

Anafina N.M., Vorontsov M.A., Rybyan A.A., Bilichenko Yu.V.

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

*The article discusses hexase-substituted compounds synthesized by completely replacing chlorine atoms in hexachlorocyclotriphosphazene with esters of 4-aminobenzoic acid, such as ethyl-4-aminobenzoate and 2-ethylhexyl-4-aminobenzoate.**Key words: organic derivatives of cyclotriphosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, amino acid esters.***Введение**

Перспективным классом модифицирующих соединений являются элементоорганические вещества такие, как органоциклофосфазены. Гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ) является одним из представителей класса данной химии [1]. ГХФ имеет в своем строении реакционноспособные атомы хлора, замещение которых на органические радикалы придает производному соединению уникальные свойства. Благодаря этому органопроизводные ГХФ имеют многочисленные применения: в качестве адгезивов, композитов, как противоопухолевые препараты, антипирены, антимикробные реагенты и т.д. [2-5].

ГХФ функционализируют замещением атомов хлора на различные нуклеофилы, среди которых амины, металлоорганические реагенты, арилоксиды, алкоксиды, спирты, карбоксильные группы и т.д. Поэтому целью настоящей работы стало получение гексапроизводных циклотрифосфазенов путем замещения атомов хлора в ГХФ на сложные эфиры 4-аминобензойной кислоты (СЭА).

Экспериментальная часть

Литературные данные по синтезу ариламинопроизводных ГХФ говорят о трудности замещения атомов хлора на сложные эфиры аминокислот [6,7]. Проблема заключается в низкой нуклеофильности сложных эфиров аминокислот и протекании параллельных реакций ГХФ со сложноэфирными группами и водой.

Нами были подобраны оптимальные условия проведения замещения хлора на этил-4-аминобензоат и 2-этилгексил-4-аминобензоат. Реакции идут в среде сильно полярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО), диэлектрическая проницаемость которого $\epsilon = 46,5$, и в присутствии триэтиламина (ТЭА), который

выступает в качестве акцептора соляной кислоты (HCl) при температуре 25 °С в течение 6 часов.

Влияние органических сульфидов на реакцию можно объяснить следующим образом: в начале происходит диссоциация аминогруппы СЭА с образованием свободного протона, который присоединяется к органическому сульфиду, при этом происходит стабилизация амид-аниона за счет более прочных водородных связей между молекулами сложного эфира и растворителя, основность которого выше основности воды. В случае N-анионов с сильно делокализованным зарядом (к таким соединениям также относятся сложные эфиры ароматических аминокислот) степень специфичной сольватации понижается, тогда как сольватация аниона в ДМСО по механизму дисперсного взаимодействия, напротив, усиливается [6]. Из этого следует, что NH-кислотность в ДМСО выше, чем в воде. Образованная активная частица быстро вступает в реакцию с ГХФ. Уравнения реакций представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

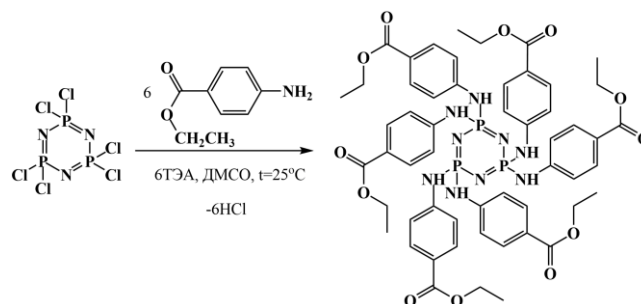


Рис. 1. Замещение ГХФ на этил-4-аминобензоат.

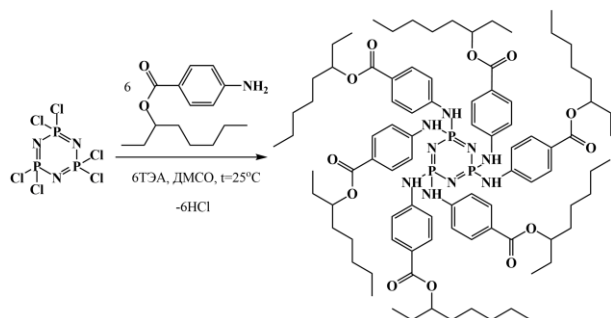


Рис. 2. Замещение ГХФ на 2-этилгексил-4-аминобензоат.

Выделение полученных соединений проводилось следующим образом: растворитель – ДМСО отгоняли на роторно-вакуумном испарителе, после чего, для удаления соли триэтиламмония, продукты промывали в тетрагидрофуране и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Для выделенных гексакис-(этил-4-аминобензоат)циклотрифосфазена и гексакис-(2-этилгексил-4-аминобензоат)циклотрифосфазена выходы составили 70 и 80% соответственно. Для того, чтобы охарактеризовать полученные соединения, были получены ^{31}P ЯМР (Ядерно-Магнитный Резонанс) спектры (рис. 3) и MALDI-TOF (Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time-Of-Flight) масс-спектры (рис. 4).

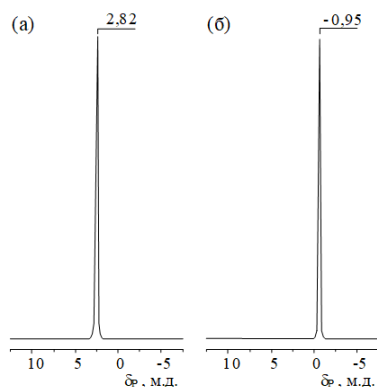


Рис. 3. ЯМР ^{31}P спектры продуктов реакции ГХФ с этил-4-аминобензоатом (а) и 2-этилгексил-4-аминобензоатом (б), полученных при соотношении 1:6 соответственно в ДМСО в присутствии ТЭА при 25 °С.

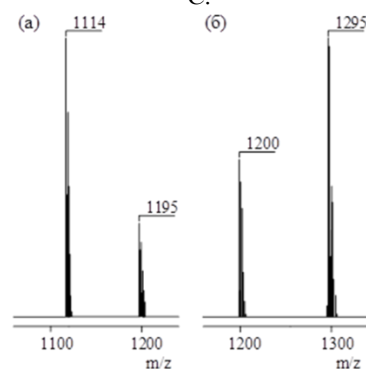


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектры продуктов реакции ГХФ с этил-4-аминобензоатом (а) и 2-этилгексил-4-аминобензоатом (б), полученных при соотношении 1:6 соответственно в ДМСО в присутствии ТЭА при 25 °С.

В случае ^{31}P ЯМР-спектроскопии наблюдаются синглетные сигналы в областях 2,82 для продукта реакции ГХФ с этил-4-аминобензоатом (рис. 3а) и -0,95 м.д. для продукта реакции ГХФ с 2-этилгексил-4-аминобензоатом (рис. 3б), которые свидетельствуют о сохранении фосфазеновых циклов и о полноте протекания реакции. С целью подтверждения молекулярных масс, а, следовательно, и протекания реакций, для тех же соединений были получены MALDI-TOF масс-спектры. Основные пики наблюдаются в областях m/z , равные 1114 и 1195, относящиеся к гексакис-этил-4-аминобензоат-замещенному ГХФ с одним отщепленным этиловым фрагментом и к гексакис-этил-4-аминобензоат-замещенному ГХФ с тремя отщепленными этиловыми фрагментами (рис. 4а) соответственно в присутствии ионов металлов; 1200 и 1295, относящиеся к гексакис-2-этилгексил-4-аминобензоат-замещенному ГХФ с четырьмя отщепленными 2-этилгексильными фрагментами и к гексакис-2-этилгексил-4-аминобензоат-замещенному ГХФ с тремя отщепленными 2-этилгексильными фрагментами (рис. 4б) соответственно также в присутствии ионов металлов.

Заключение

Производные циклотрифосфазена, содержащие аминокислотные заместители, используют в качестве биоразлагаемых материалов и систем доставки лекарственных средств [8]. Аминокислотные производные фосфазена чувствительны к гидролитическому разложению и могут разлагаться в водной среде с образованием нетоксичных (безвредных) соединений, таких как неорганические фосфаты, соли аммония, аминокислоты, которые могут метаболизироваться или выводиться из живого организма [9].

Полученные соединения гексакис-(этил-4-аминобензоат)циклотрифосфазен и гексакис-(2-этилгексил-4-аминобензоат)циклотрифосфазен представляют интерес не только как биodeградируемые материалы. Они применимы в областях катализа, мицеллообразователей, в качестве матриц полимерных электролитов, модификаторов эпоксидных смол, компонентов адгезивных систем и многом другом, благодаря их возможной функционализации через реакции гидролиза или переэтерификации сложноэфирных групп. Все это дает большой потенциал в реализации применения вышеупомянутых соединений.

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

Список литературы

- Оллок Г. Фосфоразотистые соединения. М.: Мир, 1976. 563 с.
- Dagdag O., Kim H. Progress in the field of cyclophosphazenes: Preparation, properties, and applications // Polymers. 2023. Vol. 16. № 1. P. 122.

3. Casella G., Carlotto S., Lanero F., Mozzon M., Sgarbossa P. et al. Cyclo-and polyphosphazenes for biomedical applications / *Molecules*. 2022. Vol. 27. № 23. P. 8117.
4. Uslu A., Yeşilot S. Recent advances in the supramolecular assembly of cyclophosphazene derivatives / *Dalton Transactions*. 2021. Vol. 50. № 7. PP. 2324-2341.
5. Ahmad M., Nawaz T., Hussain I., Chen Xi, Imran M. et al. Phosphazene cyclomatrix network-based polymer: chemistry, synthesis, and applications / *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. № 33. PP. 28694-28707.
6. Petrov E.S. The equilibrium NH acidity of organic compounds / *Russian Chemical Reviews*. 1983. Vol. 52. № 12. P. 1144.
7. Allcock H.R., Fuller T.J., Matsumura K. Hydrolysis pathways for aminophosphazenes // *Inorganic Chemistry*. 1982. Vol. 21. № 2. PP. 515–521.
8. Uslu A., Balci C.M., Yuksel F., Ozcan E., Dural S. et al. The investigation of thermosensitive properties of phosphazene derivatives bearing amino acid ester groups / *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1136. PP. 90-99.
9. Andrianov A.K., Marin A. Degradation of polyaminophosphazenes: Effects of hydrolytic environment and polymer processing // *Biomacromolecules*. 2006. Vol. 7. № 5. PP. 1581-1586.

УДК 541.777

Баранникова Л.В., Колосова О.Ю., Лозинский В.И.

Исследование влияния состава растворителей на физико-химические свойства криогелей поливинилового спиртаБаранникова Лада Владимировна – аспирант 1 года обучения ИНЭОС РАН;
ladabar2000@mail.ru.

Колосова Ольга Юрьевна – к.х.н., с.н.с. ИНЭОС РАН;

Лозинский Владимир Иосифович – д.х.н., г.н.с. ИНЭОС РАН;

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»,
Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д. 28 стр. 1.*В работе получены водные криогели поливинилового спирта, которые затем были помещены в смеси растворителей вода-ДМСО различного соотношения. У полученных насыщенных вторичных криогелей ПВС были оценены физико-механические и теплофизические свойства.**Ключевые слова: высокомолекулярные соединения, криогель, поливиниловый спирт, диметилсульфоксид.***Study of the influence of solvent composition on the physico-chemical properties of poly(vinyl alcohol) cryogels**

Barannikova L.V., Kolosova O.Y., Lozinsky V.I.

A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement compounds Russian Academy of Sciences

*In the work, aqueous cryogels of poly(vinyl alcohol) were obtained, then were placed in a mixture of water-DMSO solvents of various ratios. The physicomachanical and thermophysical properties of such saturated secondary PVA cryogels were evaluated.***Keywords:** high molecular weight compounds, cryogel, polyvinyl alcohol, dimethyl sulfoxide.**Введение**

Гели – это структурированные двухкомпонентные дисперсионные системы, состоящие из полимеров и низкомолекулярных соединений. Высокомолекулярные соединения образуют 3D-макромолекулярный каркас, пустоты в котором заполняют низкомолекулярные растворители. Каркас гелей придает им постоянную форму (отсутствует текучесть), прочность и способность к обратимым деформациям (пластичность и упругость) [1].

Криогели поливинилового спирта (ПВС) применяют в различных областях. В пищевой промышленности покрытия из криогелей на основе ПВС применяют для замораживания рыбы и мяса. В биотехнологиях криогели ПВС (КГПВС) используют как каркас для иммобилизации клеток. В медицине КГПВС служит материалом для имплантов и регенерации костной ткани, средством доставки лекарств. КГПВС также наносят на грунт для защиты почвы.

КГПВС получают путем замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и оттаивания растворов ПВС (рис.1) [2].



Рис. 1. Схема криотропного гелеобразования: 1 – растворитель; 2 – полимер-предшественник; 3 – поликристаллы замёрзшего растворителя; 4 – незамерзшая жидкая микрофаза; 5 – полимерная матрица криогеля; 6 – макропоры.

При температурах ниже температуры кристаллизации растворителя в полимерных растворах при не-

глубокой заморозке часть растворителя остается незакристаллизованной, ее называют незамерзшей жидкой микрофазой (НЖМФ) (рисунок 1.4). В НЖМФ сконцентрированы молекулы ПВС и усиливается полимер-полимерное взаимодействие, которое образуют 3D-макромолекулярный каркас гелей (рисунок 1.5). При оттаивании замороженной системы полимеров образуется криогель, в котором поликристаллы растворителя (рисунок 1.3) плавятся и оставляют сообщающиеся полости (рисунок 1.6), заполняющиеся растворителем. Каркас криогеля формируется при высоких концентрациях ПВС и имеет сетчатую микропористую структуру [1,2].

Свойства криогелей ПВС зависят от различных факторов: молекулярной массы ПВС, количества остаточных О-ацильных функциональных групп ПВС, времени замораживания раствора ПВС и скорости оттаивания замороженного раствора ПВС, концентрации ПВС в растворе, наличия хаотропных и антихаотропных добавок в исходном растворе полимера, природы растворителя [1,3].

Известно, что растворителем для поливинилового спирта может быть не только вода, но и органические растворители, например, диметилсульфоксид (ДМСО). В литературе описаны примеры формирования криогелей ПВС как из ДМСО-растворов полимера, так и из смеси вода-ДМСО. Криогели ПВС, полученные из ДМСО-растворов полимеров обладают значительно меньшей упругостью и теплостойкостью по сравнению с криогелями, сформированными из водных растворов ПВС тех же концентраций. Термообратимые гели можно отмыть от ДМСО и использовать для изготовления мягких контактных линз [4].

Однако, согласно работе [5] система растворителей вода-ДМСО не замерзает в интервале температур -20 -40 °С при содержании ДМСО 30-80%. Поэтому, через криотропное гелеобразование нельзя получить

КГПВС с различным соотношением жидкой фазы, такие как 50% содержание ДМСО. Тем не менее в некоторых случаях необходимы гели именно такого состава растворителей. Поэтому нами был предложен способ получения КГПВС с различным соотношением растворителей вода-ДМСО.

Экспериментальная часть

Целью настоящей работы является разработка простых подходов к созданию органических криогелей поливинилового спирта с различным составом жидкой фазы.

В работе криогели ПВС были сформированы из водных растворов концентрации 10 г/дл.

Формирование криогелей ПВС для исследования их реологических характеристик осуществляли в разъемных цилиндрических дюралюминиевых контейнерах с высотой 10 мм и внутренним диаметром 15 мм. Для определения температуры плавления раствор ПВС помещали в прозрачные полиэтиленовые пробирки с внутренним диаметром 1 см. На дно пробирки помещали шарик из нержавеющей стали диаметром 3,5 мм и весом 0.275 ± 0.005 г. Пробирки и контейнеры помещали в камеру программируемого криостата FP32NPIulabo с этанолом в качестве охлаждающей жидкости. Образцы замораживали в течение 12 часов при температуре -20 °С. Затем образцы медленно нагревали при температурах от -6 °С до $+6$ °С. На последнем этапе температуру доводили до комнатной 25 °С.

Далее полученные образцы КГПВС были насыщены (рис.2) смешанными растворителями состава вода/ДМСО в варьируемых соотношениях (таблица 1). У полученных «вторичных» КГПВС были оценены геометрические размеры, модули упругости E и температура плавления.

Температуру плавления образцов измеряли следующим образом. Исходные водные образцы криогеля в полиэтиленовых пробирках с металлическим шариком на дне помещали в водяную баню таким образом, что пробирка находилась в ней пробкой вниз. Образцы после насыщения, имеющие цилиндрическую форму контейнеров, помещали в пробирки, сверху них – металлический шарик, после чего пробирку помещали в баню в вертикальном положении. Температуру воды в бане повышали со скоростью 0.4 ± 0.1 °С/мин. За точку плавления криогеля принимали температуру, при которой шарик падал на пробку (для водных криогелей) или дно (для насыщенных криогелей) пробирки [6].

Объем, модуль упругости и температуру плавления криогелей измеряли для четырех параллельных образцов; независимые эксперименты проводились в 3–5 повторах; полученные результаты усредняли [6].

Таблица 1. Составы растворов, в которых вымачивали криогели ПВС

Состав растворителя	№1	№2	№3	№4
Объемное содержание воды, %	75%	50%	25%	-
Объемное содержание ДМСО, %	25%	50%	75%	100%



Рис. 2. Общая схема получения образцов КГПВС с различным составом растворителей.

При исследовании изменения объемов образцов после насыщения криогелей в растворителях было найдено, что зависимость изменения объемов образцов криогелей поливинилового спирта от состава растворителей носит экстремальный характер и достигает минимума при соотношении воды и диметилсульфоксида 50% (рис. 3). Объем уменьшился с 1520 ± 132 мм³ (исходного КГПВС) до 960 ± 65 мм³.

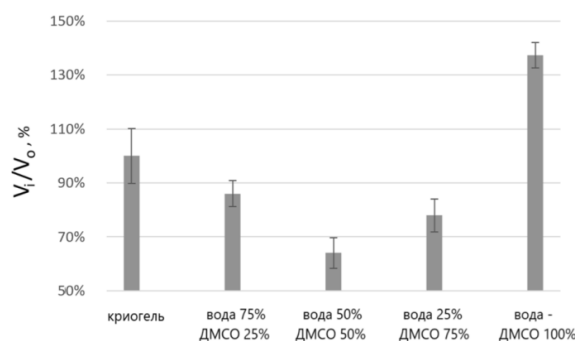


Рис. 3. Изменение объемов образцов КГПВС от состава растворителей.

Показано, что наибольшие значения модуля Юнга достигаются у образцов, насыщенных в смеси растворителей при их объемном соотношении 1:1 (рис. 4). Значения модуля упругости E повысились от 11 ± 1 кПа (исходный КГПВС) до 310 ± 15 кПа.

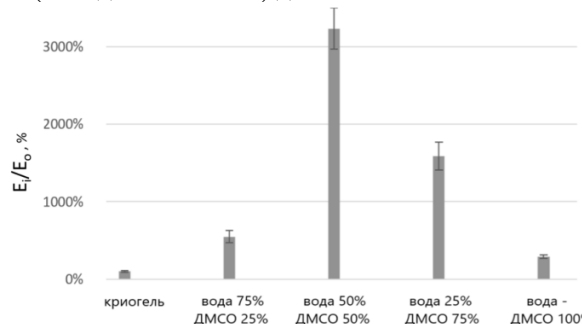


Рис. 4. Изменение модуля упругости Юнга образцов КГПВС от состава растворителей.

Зависимость изменения температуры плавления образцов криогелей поливинилового спирта от состава растворителей имеет экстремальный характер с максимумом при соотношении воды и диметилсульфоксида 50% (рис. 5).

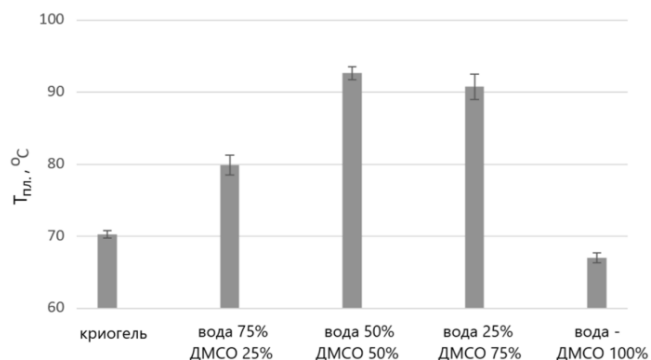


Рис. 5. Изменение температуры плавления образцов КГПВС от состава растворителей.

Температура плавления исходного КГПВС $71,2 \pm 0,2^\circ\text{C}$. При насыщении КГПВС в смеси растворителей вода-ДМСО с 25% объемной долей ДМСО температура плавления криогеля возрастает на 15°C и достигает $86,6 \pm 1,2^\circ\text{C}$, а при 50% объемном содержании ДМСО температура плавления криогеля возрастает на 25°C и достигает наибольшего значения, равного $96,3 \pm 2,7^\circ\text{C}$.

Заключение

Нами предложен способ получения криогелей ПВС с различным составом жидкой фазы вода/ДМСО, показано, что физико-химические и теплофизические свойства получаемых КГПВС в значительной степени зависят от процентного соотношения растворителей в смеси насыщения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 075-00276-25-00 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559-585.

DOI:

<https://doi.org/10.1070/RC2002v071n06ABEH000720>

2. Bandelli D., Mastrangelo R., Poggi G., Chelazzi D., Baglioni P. New sustainable polymers and oligomers for Cultural Heritage conservation // Chemical Science. 2024. V. 15. P. 2443-2455. DOI: 10.1039/D3SC03909A

3. Kolosova O.Y., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I., Lozinsky V.I. Cryostructuring of polymeric systems. 48. Influence of organic chaotropes and kosmotropes on the cryotropic gel-formation of aqueous poly(vinyl alcohol) solutions // European Polymer Journal. 2018. Vol. 102. P. 169-177. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2018.03.010

4. Lozinsky V.I., Kolosova O.Yu., Michurov D.A., Dubovik A.S., Vasil'ev V.G. et. al. Cryostructuring of Polymeric Systems. 49. Unexpected "Kosmotropic-Like" Impact of Organic Chaotropes on Freeze-Thaw-Induced Gelation of PVA in DMSO // Gels. 2018. Vol. 4. Issue 4. 81. 18 p. DOI:10.3390/gels4040081

5. Rasmussen D.H., MacKenzie A.P. Phase Diagram for the System Water-Dimethylsulphoxide // Nature. 1968. Vol. 220. P. 1315-1317. DOI:10.1038/2201315a0

6. Бакеева И.В., Докторова А.В., Дамшкalin Л.Г., Лозинский В.И. Гибридные органо-неорганические криогели поливинилового спирта, наполненные образующимся in situ кремнеземом // Коллоидный журнал. 2021. Т. 83. № 1. С. 35-50. DOI: 10.31857/S002329122101002X

УДК 577.114.4:615.45:678.078

Будушина Е.М., Костандян Е.С., Кордюкова А.П., Дятлов В.А., Мендруль В.В.

Полимерные агенты трансфекции для внутриклеточной доставки лекарств на основе гиалуроновой кислоты

Будушина Елизавета Михайловна – студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

budushina.elizaveta@gmail.com.

Костандян Ева Самвеловна – аспирант 2 года кафедры химической технологии пластических масс;

Кордюкова Анна Павловна – магистрант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

Мендруль Виктория Васильевна – старший научный сотрудник ООО «НАТУРА СИБЕРИКА»;

ООО «Natura Siberica», Россия, Москва, 117418, Зюзинская ул., д. 6 к. 2, пом. XV, комн. 26.

Предложен способ получения гребнеобразных полисахаридных полимеров-носителей на основе гиалуроновой кислоты и этил-2-цианацрилата, обладающих свойствами агентов трансфекции и имеющих реакционноспособные альдегидные группы в качестве сайтов ковалентного связывания физиологически активных веществ аминного типа. На их основе получены полимерные производные противоракового препарата доxorубицина, содержащие мембран-специфический краситель – цианин 3 для цитологических исследований. Полученные полимеры предполагается использовать для генного внутриклеточного транспорта препаратов, используемых в индивидуальной терапии.

Ключевые слова: диальдегидгиалуроновая кислота, агенты трансфекции, гребнеобразные полимеры, носители лекарственных средств.

Polymeric transfection agents for intracellular drug delivery based on hyaluronic acid

Budushina E.M.¹, Kostandyan E.S.¹, Kordukova A.P.¹, Dyatlov V.A.¹, Mendrul V.V.²

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

²LLC Natura Siberica, Moscow, Russian Federation

A method of obtaining ridge-shaped polysaccharide carrier polymers based on hyaluronic acid and ethyl-2-cyanoacrylate, which have the properties of transfection agents and have reactive aldehyde groups as covalent binding sites for physiologically active substances of amine type, has been proposed. On their basis polymeric derivatives of anticancer drug doxorubicin containing membrane-specific dye - cyanine 3 for cytological studies were obtained. The obtained polymers are supposed to be used for gene intracellular transport of drugs used in individual therapy.

Key words: dialdehydehyaluronic acid, transfection agents, comb-like polymers, drug delivery carriers.

Введение

Гиалуроновая кислота (ГК) – полимер биологического происхождения, основной компонент межклеточного матрикса широко используется в косметологии, пластической хирургии, в качестве филлеров для восполнения утраченного объема ткани. Последнее время гиалуроновую кислоту используют в восстановительной хирургии в качестве компонента синовиальной жидкости суставов при лечении таких распространенных заболеваний как травмы суставов и коксартроз. Биологическая инертность и способность к биоразложению позволяет использовать ее в качестве перспективного носителя для внутриклеточной доставки лекарственных средств.

Такие полимеры-носители должны удовлетворять весьма жестким требованиям и обладать следующими основными свойствами: 1) биологическая инертность и способность к биоразложению; 2) иметь в основной цепи сайты для ковалентного связывания физиологически активных веществ, большинство из которых содержит реакционноспособные аминогруппы; 3) носитель должен обладать свойствами агента трансфекции, то есть способностью взаимодействовать с билипидной частью поверхностного аппарата клетки, уменьшать его плотность и выполнять роль проводника физиологически активного вещества внутрь

клетки, минуя механизмы фаго- и пиноцитоза, приводящие к разрушению лекарства лизосомальными ферментами. Наличие таких носителей в арсенале современной фармакологии абсолютно необходимо для осуществления революционного перехода от классических методов лекарственной терапии к генным, которые требуются для создания индивидуальных лекарств. В настоящей работе исследована возможность синтеза носителей на основе гиалуроновой кислоты для генной терапии со свойствами агентов трансфекции.

Экспериментальная часть

Поставленную задачу решали путем химической модификации гиалуроновой кислоты с использованием трех-стадийного синтеза. На первой стадии полисахарид окисляли периодатом натрия по реакции Малапрада с образованием диальдегидгиалуроновой кислоты (ДАГК) в соответствии с рисунком 1.

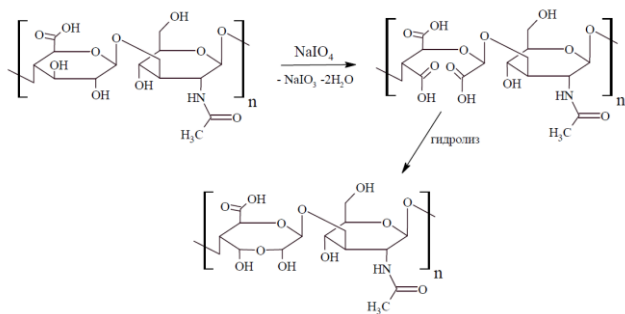


Рис. 1. Получение диальдегидгиалуроновой кислоты.

На второй стадии к полученной диальдегидгиалуроновой кислоте присоединяли аминоксодержащий краситель – цианин 3, способный связываться с мембранами клеток и противораковое лекарство – доксорубин (рис. 2).

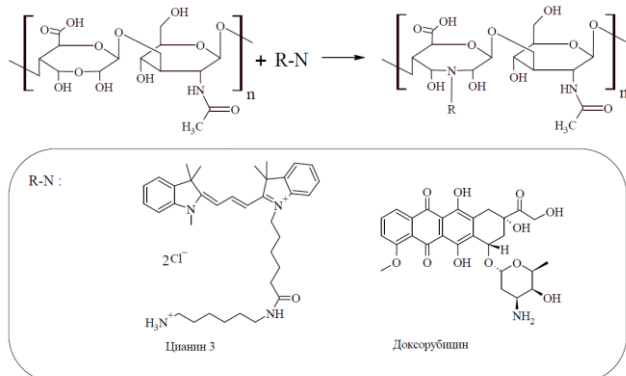


Рис. 2. Модификация диальдегидгиалуроновой кислоты доксорубицином и красителем – цианин 3.

На третьей стадии синтезировали гребнеобразный полимер со свойствами агента трансфекции путем анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата с использованием гиалуроновой кислоты в качестве инициатора и образованием привитого гребнеобразного сополимера, имеющего в своем составе азотсодержащие полиэтил-2-цианакрилатные фрагменты, ковалентно связанные с основной полисахаридной цепью макромолекулы (рис. 3).

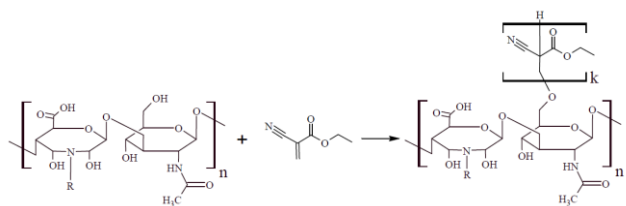


Рис. 3. Получение гребнеобразного сополимера.

Химическое строение продуктов реакции изучали методами ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии, а реологические свойства полимеров с использованием мешалки-вискозиметра Heidolph RZR 2102 control. Количество окисленных звеньев определяли методом обратного йодометрического титрования, содержание красителя и доксорубина – с помощью УФ-спектроскопии на приборе УФ-ВИД Спектрофотометр СПЕКС ССП 715. Весовое соотношение гиалуроновой кислоты и

полиэтил-2-цианакрилата в гребнеобразном сополимере вычисляли по результатам элементного анализа на азот с использованием калибровочного графика.

Обсуждение результатов

Диальдегидгиалуроновая кислота, образовавшаяся в реакции Малапрада, не содержит в своей структуре свободных альдегидных групп. Они замкнуты в полуацетальные семичленные циклы, строение которых подтверждено ИК-Фурье и ЯМР ^{13}C спектроскопией. На ИК-спектре возникает полоса поглощения валентных колебаний С-О-С группы семичленного цикла $878 \pm 30 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4-5).

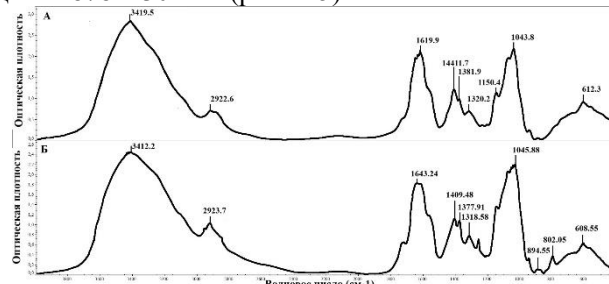


Рис. 4. ИК-спектры исходной ГК(А) и полученной ДАГК, синтезированной в соотношении окислителя к ГК 2:1(Б).

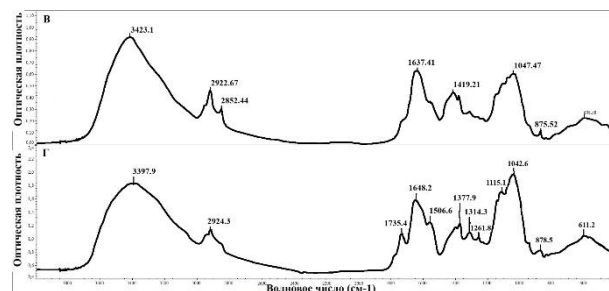


Рис. 5. ИК-спектры полученной ДАГК, синтезированной в соотношениях окислителя к ГК 1:1, 1:4.

Количество окисленных звеньев в пересчете на 100 ангидроглюкозных единиц гиалуроновой кислоты, способных вступать в реакцию Малапрада, изменяется в зависимости от мольного соотношения полисахарид: окислитель (таблица 1).

Таблица 1. Степени окисления полученных соединений

№	m(ГК), г	m(NaIO ₄), г	ГК:NaIO ₄ (моль)	Степень окисления, %
ДАГК-8	5	0,353	8:1	9,2
ДАГК-4		0,705	4:1	51,1
ДАГК-2		1,411	2:1	71,6
ДАГК-1		2,822	1:1	89,6
ДАГК-12		5,644	1:2	98,7

В процессе окисления происходит снижение динамической вязкости раствора, вызванное протеканием побочной реакции гидролиза диальдегидгиалуроновой кислоты (рис. 6).

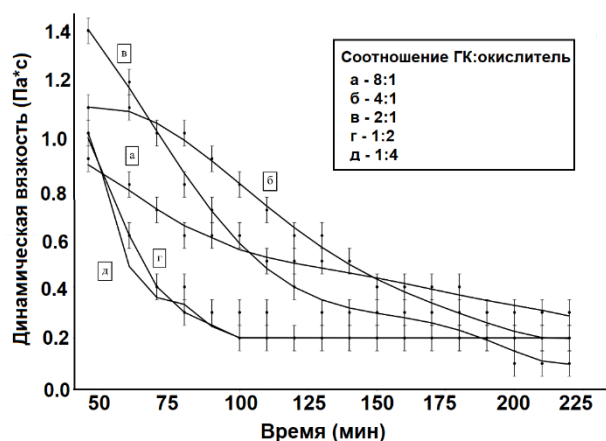


Рис. 6. Зависимость динамической вязкости от времени реакции периодатного окисления гиалуроновой кислоты при разном мольном соотношении полимер:окислитель.

Это позволяет регулировать реологические свойства продукта и получать гелеобразующие полимеры с механическими свойствами, близкими к плотности окружающих тканей. Это важное свойство позволяет избежать образования фибросаркомы в месте инъекции полимера.

На следующей стадии синтезировали полимерное лекарство, содержащее ковалентно связанное противораковое средство – доксорубин и краситель-маркер, позволяющий определять механизм воздействия полимера с мембраной в опытах на культуре клеток.

Краситель способен ковалентно связываться с билипидным слоем плазмолеммы и визуализировать механизм трансфекции.

На последней стадии проводят прививку к полисахариду боковых цепей поли(этил-2-цианоакрилата) с образованием гребнеобразного полимера, имеющего в своей структуре азотсодержащие циангруппы, способные образовывать каналы подачи лекарств через мембрану. Полимер образуется по механизму анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата, инициированной ОН- группами гиалуроновой кислоты в слабокислой водной среде.

Заключение

В работе синтезированы полимерные носители лекарственных средств на основе гиалуроновой кислоты, способные связывать ковалентно физиологически активные вещества и осуществлять их целевой транспорт в живые клетки, обладающие свойствами агентов трансфекции. Подобные полимеры синтезированы и описаны впервые. Работа может быть использована при создании систем целевого транспорта противораковых, ДНК и РНК содержащих препаратов, применяемых в новых фармацевтических направлениях: генной и индивидуальной терапии.

Список литературы

1. Dyatlov V., Seregina T., Derevin E. et al. First comb-like copolymer of poly(ethyl-2-cyanoacrylate) grafted as a side-chain to macromolecule of polysaccharide / Mendelev Communications. 2024. Vol. 34. № 6. P. 881-883.

УДК 678.8

Бурмицкий М.С., Гребенева Т.А.

Эпоксидное связующее с повышенными прочностными характеристиками для создания сверхлегких конструкций, применяемых в авиационной и ракетно-космической промышленности

Бурмицкий Максим Сергеевич – аспирант 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс; altermaks2@gmail.com.

Гребенева Татьяна Анатольевна – к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В статье рассматривается новое модифицированное эпоксидное связующее с улучшенными технологическими свойствами, предназначенное для производства препрегов углепластиков и гибридных полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²). Актуальность исследования обусловлена потребностью в легких и высокопрочных материалах для аэрокосмической, оборонной, транспортной и других отраслей промышленности, где снижение массы конструкций способствует экономии топлива и уменьшению экологической нагрузки.

Ключевые слова: полимерные связующие, композиционные материалы, прочностные характеристики, модификаторы ударной прочности, полисульфоны, каучуки, сверхлегкие конструкции.

Epoxy binder with increased strength characteristics for the creation of ultra-light structures used in the aviation and rocket and space industries

Burmitsky M.S., Grebeneva T.A.

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

The article discusses a new modified epoxy binder with improved technological properties, intended for the production of carbon fiber prepregs and hybrid polymer composite materials with ultra-low surface filler density (from 30 g / m²). The relevance of the study is due to the need for lightweight and high-strength materials for aerospace, defense, transport and other industries, where reducing the weight of structures contributes to fuel savings and a decrease in environmental impact.

Key words: polymer binders, composite materials, strength characteristics, impact strength modifiers, polysulfones, rubbers, ultra-light structures.

Введение

Разработка и создание полимерных связующих для композиционных материалов, а также разработка и исследование характеристик нового материала являются комплексом сложных и связанных задач. Подход к решению таких задач заключается в выборе оптимального сочетания ожидаемых технологических и эксплуатационных характеристик создаваемых материалов и оценка свойств используемых исходных компонентов. Еще одна сложность заключается в стремительном увеличении объема и усложнении структуры данных о перспективных исходных материалах. Достаточно сложно определить и выбрать оптимальные по свойствам исходные материалы из быстро растущего сырьевого ассортимента. Это требует наличия опыта, хорошей базы данных, отражающей всю палитру характеристик этих материалов [1-3].

Данная статья посвящена созданию нового модифицированного эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами, пригодного для получения препрегов углепластиков и гибридных полимерных композиционных материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/м²) [4].

Сверхлёгкие конструкции находят свое применение в авиакосмической и оборонной отрасли, в автомобиле- и судостроении, для создания железнодорожного транспорта, в энергетической промышленности, строительной индустрии, спорте, создания

предметов роскоши и др. Аэрокосмический сектор является одним из более перспективным для будущего использования этих материалов, которые могут существенно снизить вес существующих самолетов и тем самым обеспечить значительную экономию затрат на топливо для авиакомпаний, одновременно способствуя созданию «зеленой» технологии [5-7].

Потребность в создании новых материалов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя (от 30 г/кв. м²) возникла по нескольким основным причинам:

- снижение веса деталей;
- развитие технологий и рост индустриализации;
- повышение механических и эксплуатационных характеристик гибридных полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе сверхтонких препрегов;
- охрана окружающей среды;
- повышение экономической эффективности создаваемых материалов и изделий.

Экспериментальная часть

В качестве основы для химического конструирования экспериментальной полимерной матрицы была выбрана низковязкая высокомолекулярная эпоксидная смола с содержанием эпоксидных групп до 23 масс. % на основе бисфенола А марки NPEL-127 и высоковязкая тетрафункциональная смола марки ЭМДА с содержанием эпоксидных групп до 35 масс. % [8].

Выбранные эпоксидные смолы с различными физико-химическими показателями и реологическими

характеристиками дают возможность легкого регулирования конечных характеристик разрабатываемой экспериментальной композиции и будут способствовать созданию расплавленного эпоксидного связующего для препреговой технологии, обеспечивающего хорошую пропитку пакета наполнителя с оптимальными показателями вязкости, липкости, текучести и драпируемости, а также формирующие отвержденную полимерную матрицу с высокой плотностью поперечной связи с повышенными прочностными свойствами [9-12].

Для создания экспериментального образца эпоксидного связующего с улучшенными технологическими свойствами, стойкостью к разрушению, ударопрочностью к выбранной «смоляной составляющей», представляющей собой комбинацию эпоксидных смол марок NPEL-127 и ЭМДА, были введены эффективные модификаторы ударной прочности: полисульфон порошкообразный клеевой марки ПСФФ-30, каучук, содержащий компонент Kane Ace MX-125, и комплексная отверждающая система, содержащая латентный отвердитель дициандиамида марки Dyhard 100S и ускоритель несимметрично замещенную мочевины марки Dyhard UR 500, а также соотвердитель – ароматический амин марки Lарох ASH-10.

С целью изучения реологического поведения были исследованы на реометре Anton Paar MCR 102 изменения вязкостных характеристик синтезированных экспериментальных образцов расплавов эпоксидного препрегового связующего режиме при скорости нагрева 2 °C/мин и при изотермической выдержке при различных температурах в интервале 80 ÷ 110 °C (рис. 1,2).

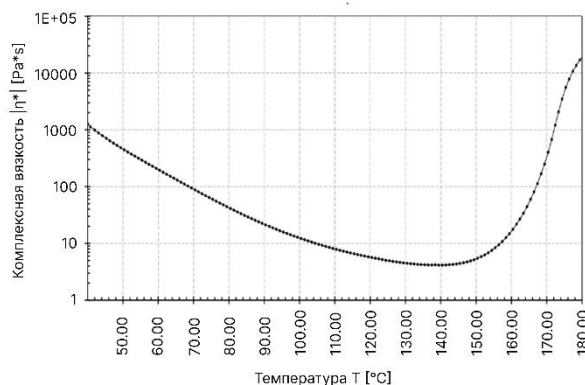


Рис. 1. Зависимость вязкости эпоксидного связующего от температуры в динамическом режиме нагрева при скорости нагрева 2 °C/мин. Исследования на реометре Anton Paar MCR 102.

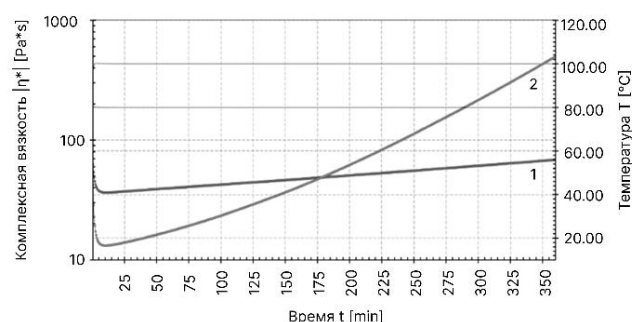


Рис. 2. Кривые изменения вязкости эпоксидного связующего во времени при изотермической выдержке при различных температурах: 1 – 80 °C; 2 – 100 °C. Исследования на реометре Anton Paar MCR 102.

Исследование изменения вязкости эпоксидного связующего от температуры при динамическом нагревании со скоростью 2 °C/мин (рис. 1) показало, что композиция при комнатной температуре достаточно вязкая, но при нагревании до температуры 68 °C показатель вязкости снижается ниже $\eta = 100$ Па·с. При дальнейшем нагревании она продолжает снижаться, так что при температуре 120 °C составляет $\eta = 50$ Па·с, а при температуре 142 °C она достигает своего минимума – 35 Па·с. При дальнейшем повышении температуры свыше 145 °C она начинает расти (при температуре 150 °C – 65 Па·с), так как начинается активный процесс гелеобразования связующего.

Установленный характер изменения реологических характеристик связующего во времени при изотермической выдержке при температурах 80 °C (рис.2, кривая 1) и 100 °C (рис.2, кривая 2) показывает, что вязкости композиции находится в прямой зависимости от температуры исследования: чем ниже температура исследования, тем меньше снижается вязкость, а чем выше температура, тем ниже минимальное значение вязкости для образца, но значительно активнее идет процесс ее нарастания во времени.

Рост вязкости связующего при повышенной температуре происходит ввиду начала процесса гелеобразования и формирования разветвленного эпоксидного полимера.

Для определения температурных интервалов и тепловых эффектов релаксационных и фазовых переходов химических реакций эпоксидных связующих использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод очень важен при исследовании технологических свойств эпоксидных связующих, так как, зная температуру начала активной реакции, можно выбирать оптимальные температурно-временные режимы отверждения полимерного материала.

Методом термического анализа (ДСК) со скоростью нагрева 10 °C/мин была исследована жизнеспособность связующего. Рассматривались кривые ДСК процесса отверждения образцов связующего в день изготовления (рис. 3, кривая 1) и спустя 45 суток хранения в условиях лаборатории (температура (22±3) °C) (рис. 3, кривая 2).

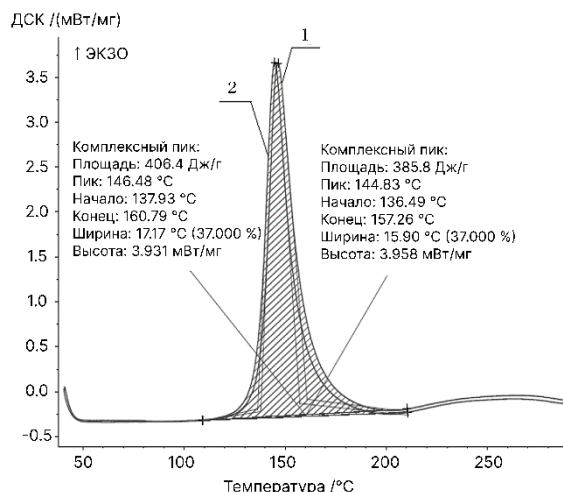


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения эпоксидного связующего при различных сроках хранения при комнатной температуре: 1 - образец связующего в день изготовления; 2 - образец связующего после 45 суток хранения. Скорость нагрева образцов при испытании – 10 °С/мин, атмосфера – азот.

Результаты исследования показали, что наблюдается незначительное уменьшение теплового эффекта реакции отверждения связующего спустя 45 суток хранения: сохранение теплового эффекта составляет ~95% от исходной величины (рис. 3), при этом значения температур начала химических реакций отверждения и температурных пиков кривых ДСК, определяющих температуру, при которой идет максимальное тепловыделение (145÷146 °С), отличаются не более чем на 1 ÷ 3 °С.

Для оценки поведения композитного материала при повышенных температурах необходимо распола-

гать сведениями о температуре стеклования полимерного связующего, которая является верхней границей теплостойкости материала.

Были изготовлены отливки связующего, отвержденные по следующим температурно-временным режимам (таблица 1).

Таблица 1. Режимы отверждения образцов

Образец	Режим отверждения	Температура стеклования, T _{gdry} °С
1	120 °С – 3 ч	134
2	100 °С – 3 ч, 130 °С – 3 ч	141
3	130 °С – 3 ч	144
4	100 °С – 1 ч, 130 °С – 3 ч	146
5	140 °С – 3 ч	149

Методом ДМА (динамического механического анализа) были определены термомеханические свойства (T_g) связующего (таблица 1).

По результатам исследований был выбран оптимальный энергоэффективный температурно-временной режим отверждения образцов безрастворного эпоксидного связующего: 100 °С – 1 ч, 130 °С – 3 ч, который способствует формированию отвержденной полимерной матрицы со значением температуры стеклования T_g = 146,0 °С.

Для оценки применимости разработанного связующего для сверхлегких ПКМ были изготовлены экспериментальные образцы углепластика (волокно UMT 49S) и определены их физико-механические характеристики. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний

ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя		
Методы испытаний	Прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
Метод испытания на растяжение плоских образцов	<u>2183</u> 2015-2308	<u>128</u> 125-130
Определение механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке, σ, МПа	<u>638</u> 577-678	<u>109</u> 100-116
Предел прочности при сжатии после удара	<u>210</u> 199-223	-

Показаны достаточно высокие значения композитов со сверхнизкой поверхностной плотностью наполнителя.

Заключение

В мире замечен рост спроса на ПКМ со сверхнизкой поверхностной плотностью, поскольку данные материалы позволяют получать изделия, не уступающие по прочности стандартным материалам и одновременно выигрывающие у них в весе, что является важным преимуществом для целого ряда промышленных отраслей. Полученные результаты подтверждают, что разработанное эпоксидное связующее позволяет получать ПКМ со сверхнизкой поверхност-

ной плотностью, с повышенными прочностными характеристиками и применять их в авиационной и ракетно-космической промышленности.

Список литературы

- Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Орлов А.В. Эпоксидные связующие для создания трудногорючих и пожаробезопасных полимерных композиционных материалов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2022. № 11. С. 14-23.
- Эпоксидные связующие для конструкционных полимерных композиционных материалов, [Электронный ресурс]: научное электронное издание комбинированного распространения / Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т. А. Гребенева. - Москва: ФГУП

"ВИАМ" ГНЦ РФ, 2018. - 1 электрон. опт. диск (CD-ROM): 12 см. ISBN 978-5-905217-31-9

3. Л. В. Чурсова, Н. Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина. «Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе», Санкт-Петербург, ЦОП Профессия, 2020, 574 с.

4. Тимошков П.Н., Коган Д.И. Современные технологии производства полимерных композиционных материалов нового поколения // Труды ВИАМ. 2013. № 4. С. 7. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tehnologii-proizvodstva-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov-novogo-pokoleniya> (дата обращения: 20.12.2024).

5. Панина Н.Н., Ким М.А., Гуревич Я.М., Григорьев М.М., Чурсова Л.В., Бабин А.Н. Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов. Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 18-27.

6. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.Е. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. – М.: ООО Пэйнт-Медиа, 2016. 200 с.

7. Коган Д.И., Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Голиков Е.И., Уткина Т.С., Баторова Ю.А. Полимерные композиционные материалы на основе эпоксидного связующего с ускоренным режимом отверждения для спортивной индустрии // Пластические массы. 2019. № 3-4. С. 39-42. DOI:10.35164/0554-2901-2019-3-4-39-42

8. Мишкин С.И., Малаховский С.С. Быстроотверждаемые связующие и препреги: получение, свойства и области применения (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). С. 32-40.

9. Чурсова Л.В., Бабин А. Н., Панина Н.Н., Ткачук А.И., Терехов И.В. Использование ароматических аминных отвердителей для создания эпоксидных связующих для ПКМ конструкционного назначения // Труды ВИАМ. 2016. № 6 (42). С. 22-35.

10. Чурсова Л.В., Ткачук А.И., Панина Н.Н., Гуревич Я.М., Бабин А.Н., Малков Г.В. Изучение отверждения системы дициандиамида - эпоксидиановый олигомер в присутствии несимметричной мочевины методом импульсного ЯМР // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 35-39.

11. Железняк В.Г., Чурсова Л.В. Модификация связующих и матриц на их основе с целью повышения вязкости разрушения // Авиационные материалы и технологии. 2014. № 1. С. 47-50.

12. Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гуревич Я.М. «Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России» // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10-17.

УДК 541.64

Воронина Е.И., Кирьянова Ю.Д., Малышев А.М., Тарасов И.В., Сиротин И.С.

Синтез фосфазеносодержащих эпоксидных смол с регулируемой функциональностью

Воронина Екатерина Ивановна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

katavoronina624@gmail.com.

Кирьянова Юлия Дмитриевна – студентка магистратуры 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Малышев Алексей Максимович – студент магистратуры 1 курса кафедры биоматериалов;

Тарасов Илья Витальевич – к.х.н., преподаватель ПИШ ХИМ;

Сиротин Игорь Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс.

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

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

В статье рассмотрены два метода получения фосфазеносодержащих эпоксидных смол с целевыми трифункциональными производными на основе поэтапно полученных продуктов из гексахлорциклотрифосфазена, фенола и дифенилолпропана. Продукты промежуточных стадий (феноксихлорциклотрифосфазены, гидроксиарилоксифеноксциклотрифосфазены) и полученные эпоксидные смолы проанализированы с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Для эпоксидных смол определено содержание эпоксидных групп и содержание фосфора и хлора с помощью рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Ключевые слова: эпоксидная смола, фосфазеносодержащая эпоксидная смола, гексахлорциклотрифосфазен, арилксифосфазены.

Synthesis of phosphazene-containing epoxy resins with controlled functionality

Voronina E.I., Kirianova I.D., Malyshev A.M., Tarasov I.V., Sirotin I.S.

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

The article two methods for obtaining phosphazene-containing epoxy resins with target trifunctional derivatives based on stepwise obtained products from hexachlorocyclotriphosphazene, phenol and diphenylolpropane. The products of the intermediate stages (phenoxychlorocyclotriphosphazenes, hydroxyaryloxyphenoxycyclotriphosphazenes) and the obtained epoxy resins are analyzed using nuclear magnetic resonance spectroscopy. For epoxy resins, the content of epoxy groups and the content of phosphorus and chlorine are determined using X-ray fluorescence spectrometry.

Key words: epoxy resin, phosphazene-containing epoxy resin, hexachlorocyclotriphosphazene, aryloxyphosphazenes.

Введение

Стремительное развитие технологий открывает новые возможности в создании усовершенствованных материалов, способных сохранять свойства в жёстких условиях эксплуатации. Вместе с этим постоянно повышается планка требований к характеристикам разрабатываемых материалов. В настоящее время востребованным направлением является улучшение эксплуатационных свойств эпоксидных смол – одного из наиболее распространённых классов конструкционных полимеров [1].

Эпоксидные смолы – широко применяемые термореактивные олигомеры, имеющие в своем составе глицидиловые группы. Они занимают важное место среди полимерных материалов благодаря превосходным физико-механическим показателям, химической стойкости, хорошей адгезии и электроизоляционным свойствам. Эпоксидные смолы находят применение во многих важнейших отраслях, таких как авиа- и ракетостроение, электроника и строительство [2,3]. Основными недостатками данного класса полимеров, ограничивающими область их применения, являются горючесть и низкая термическая стабильность [4].

Одним из актуальных способов снижения горючести эпоксидных олигомеров является введение в структуру макромолекулы циклофосфазеновых фрагментов [5]. Отличительной особенностью фосфазенов является образование вспученного слоя при горении, который снижает скорость термической деструкции

путём ограничения доступа кислорода воздуха к полимерному материалу и связывания образующихся в процессе горения свободных радикалов [6].

Данная работа является развитием методов модификации эпоксидных олигомеров циклофосфазенами, разработанных в РХТУ им. Д.И. Менделеева [7-10]. Ранее были получены фосфазеносодержащие эпоксидные олигомеры (ФЭО) пониженной функциональности [11,12] взаимодействием гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ), фенола, дифенилолпропана (ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) одностадийным и двухстадийным методами. Особенностью двухстадийного метода является получение феноксихлорциклотрифосфазенов (ФХФ) в присутствии эпихлоргидрина (ЭХГ) на первой стадии и дальнейшее растворение ДФП в реакционной массе и синтез ФЭО на второй. Получаемый продукт является смесью пента-замещённых производных ГХФ. Недостатками данных методов является остаточное содержание хлора в структуре ФЭО и затруднённый контроль над выходом продукта с целевым замещением.

В рамках настоящей работы предложены и отработаны трехстадийные методики синтеза ФЭО, не содержащих хлор-групп в циклофосфазеновом кольце, с целевой функциональностью $f = 3$, получены и охарактеризованы конечные и промежуточные продукты, а также отработана новая методика выделения продукта второй стадии – гидроксиарилоксифеноксциклотрифосфазена (ГАрФФ).

Экспериментальная часть

В работе описываются две методики синтеза фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. Первый метод включает в себя промежуточные стадии получения ФХФ на основе ГХФ, фенола и карбоната калия в среде ацетонитрила и ГАрФФ на основе ФХФ и ДФП в присутствии карбоната калия; в реакции эпексидирования в качестве растворителя и реагента использовался ЭХГ. Особенностью первого метода является стадия отделения смеси ГАрФФа с избыточным ДФП от остатков неорганических солей, которая сопровождается незначительными потерями продуктов. По второй методике целевой продукт получали без выделения промежуточных (one-pot), синтез эпоксидных олигомеров проводился в среде ацетонитрила и ЭХГ.

Получение фосфазенсодержащих эпоксидных смол на основе ГХФ, фенола и K_2CO_3 (первый метод)

Синтез смеси феноксихлорциклотрифосфазенов с целевым продуктом трифенокситрихлорциклотрифосфазеном

В трёхгорлую колбу объемом 250 мл с магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником загружали 5,0 г (0,014 моль) ГХФ, 4,061 г (0,043 моль) фенола, 6,261 г (0,045 моль) карбонат калия в присутствии пятнадцатикратного избытка ацетонитрила. Реакцию проводили в течение 12 часов при 82 °С.

Синтез гидроксиарилоксифеноксициклотрифосфазенов с целевым продуктом тригидроксиарилокситрифеноксициклотрифосфазеном

В полученную по предыдущей методике смесь при том же количестве растворителя добавляли 19,701 г (0,086 моль) ДФП и 12,522 г (0,0906 моль) карбоната калия. Смесь нагревали до 82 °С и кипятили в течение 9 часов. После проведения реакции отгоняли ацетонитрил на роторно-вакуумном испарителе. К полученной смеси порционно добавляли диэтиловый эфир для растворения продукта. Приливали небольшое количество соляной кислоты и воды для растворения солей и перевода образовавшихся фенолятов калия в дифенилолпропан. После переносили раствор в делительную воронку, добавляли воду и интенсивно перемешивали. В результате образовалась двухфазная система из верхнего органического и нижнего водного слоев. Органический слой несколько раз промывали водой до нейтральной среды, затем сушили над прокаленным сульфатом магния. Далее отфильтровывали раствор от солей на складчатом фильтре. Отгоняли диэтиловый эфир на роторно-вакуумном испарителе при температуре 50 °С. Выход продукта ~ 67%.

Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров

К полученной смеси ГАрФФ с ДФП добавляли тридцатидвукратный избыток эпихлоргидрина (относительно присутствующих ОН-групп). Затем раствор нагревали под вакуумом до 70 °С и порциями через каждые 20 минут добавляли три равные навески гидроксида калия и постепенно отгоняли азеотропную смесь вода - эпихлоргидрин. После добавления третьей навески реакционную смесь выдерживали

при той же температуре ещё два часа. Из полученного раствора на роторно-вакуумном испарителе отгоняли оставшийся эпихлоргидрин. Затем продукт растворяли в ацетоне и отфильтровывали неорганические соли. На заключительном этапе ацетон отгоняли на роторно-вакуумном испарителе. Выход продукта ~64 %.

Получение фосфазенсодержащих эпоксидных смол (ФЭС) методом one-pot (второй метод)

Получение ФХФ и ГАрФФ проводят аналогично первому методу. К полученной смеси ГАрФФ-ДФП добавляли шестнадцатикратный избыток эпихлоргидрина (относительно присутствующих ОН-групп). Затем раствор нагревали до 70 °С и порциями через каждые 20 минут добавляли три равных навески гидроксида калия. Далее раствор выдерживали при 70 °С еще два часа. Методика выделения продукта аналогична методу, описанному выше. Выход продукта ~ 73%.

ЯМР-спектроскопию на ядрах 1H и ^{31}P проводили на приборе Bruker AV600 при рабочих частотах 400 и 162 МГц. Элементный анализ был проведен методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с калибровкой по методу фундаментальных параметров на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PFX-101 (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Экубленс, Швейцария).

Обсуждение результатов

Общая схема реакций представлена на рисунке 1.

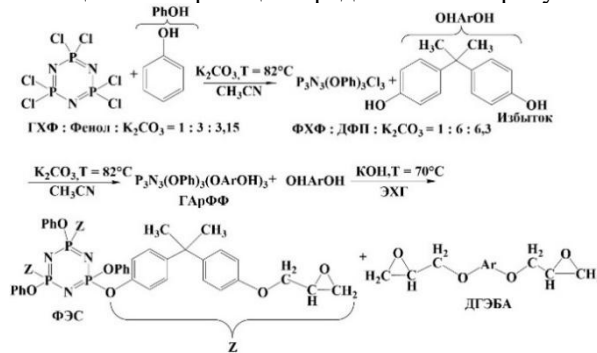
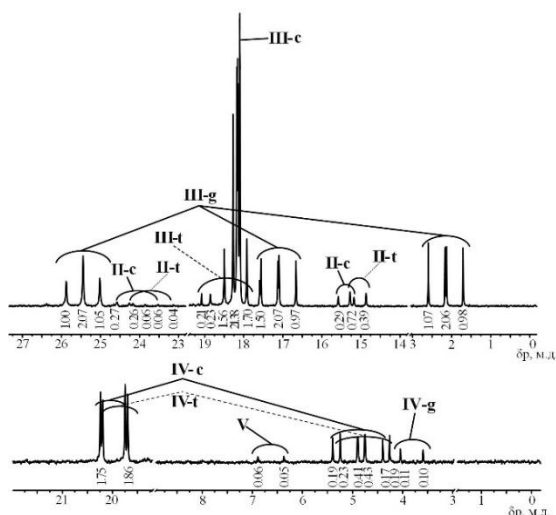


Рис. 1. Синтез фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров.

На первой стадии полноту протекания реакции замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на фенокси-группы отслеживали по ^{31}P ЯМР-спектрам. На рисунке 2 представлен спектр, отражающий состав смеси после завершения процесса, на рисунке 3 – описание структур полученных продуктов.

^{31}P ЯМР-спектры полученных смесей ФХФ имеют одинаковый набор гомологов с незначительными различиями интегральных интенсивностей, по которым рассчитывали среднюю степень замещения. Целевому продукту трифенокситрихлорциклотрифосфазену соответствуют сигналы негеминального цис-производного в области $\delta_p = 18,1$ м.д., транс- ($\delta_p = 17,6-19$ м.д.) и геминального три-замещенного производного ($\delta_p = 1,6-2,6$; $16,6-17,6$; $24,9-26$), представляющего систему сигналов типа AMX [13].

Рис. 2. ^{31}P -ЯМР спектр

феноксихлорциклотрифосфазенов (метод 2) с целевым три-замещённым продуктом:

II-c – негем-цис-диФХФ, II-t – негем-транс-диФХФ, III-g – гем-триФХФ, III-c – негем-цис-триФХФ, III-t – негем-транс-триФХФ, IV-c – негем-цис-тетраФХФ, IV-t – негем-транс-тетраФХФ, IV-g – гем-триФХФ, V – пентаФХФ.

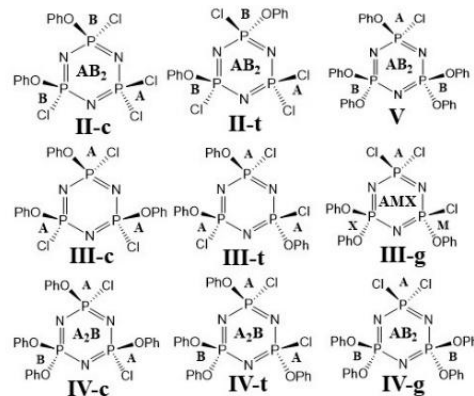


Рис. 3. Структуры различных замещённых феноксихлорциклотрифосфазенов.

В области $\delta_p = 4,2-5,4$ м.д. характерные спаренные сигналы цис- и транс- тетра-замещённых продуктов (система A_2B_2), сигналы гем-тетра $\delta_p = 4,2-5,4$ м.д. (система AB_2), наблюдаются небольшие интенсивности сигналов цис-, транс- ди-замещённых продуктов и пента-замещённого в областях $\delta_p = 14,8-15,6$; $23,1-24,6$ м.д. и $\delta_p = 6,35-6,9$ м.д. соответственно. Исходя из представленных данных в таблице 1, мольное содержание три-замещённых продуктов в смеси феноксихлорциклотрифосфазенов составило более 80%.

Таблица 1. Состав смеси феноксихлорциклотрифосфазенов

Опы т, №	Сред- няя степень замеще- ния*	Мольные доли замещённых производных феноксихлорциклотрифосфазе- нов, %								
		ди-		три-**		три- ***	тетра-**		тетра- ***	пента-
		цис-	транс-	цис-	транс-		цис-	транс-		
Метод 1	3,13	0,53	0,62	14,77	41,81	28,54	6,1	6,24	0,53	0,42
Метод 2	3,07	2,10	2,45	14,06	42,51	26,90	5,91	5,36	0,46	0,24

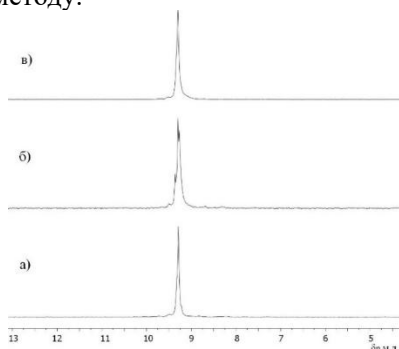
* Расчет средней степени замещения проводился по интегральным интенсивностям ^{31}P -ЯМР спектра

** Негеминально замещённый

*** Геминально замещённый

На второй стадии как по первому, так и по второму методу бисфенол А добавляли в реакционную смесь без выделения смеси феноксихлорциклотрифосфазенов. На рисунке 4 представлены спектры смеси гидроксиарилоксифеноксидициклотрифосфазенов в смеси с избыточным дифенилолпропаном до выделения основного продукта после протекания реакции и после выделения по первому методу.

Спектр ГАрФФА с ДФП после завершения реакции по второму методу идентичен представленным по первому методу.

Рис. 4. ^{31}P ЯМР-спектры смеси гидроксиарилоксифеноксидициклотрифосфазенов: а) ГАрФФ до выделения целевого продукта по 1 методу, б) ГАрФФ после выделения целевого продукта по 1 методу, в) ГАрФФ по 2 методу

Сигнал в области $\delta_p = 9,3$ м.д. представляет собой систему синглетов из-за содержания в смеси гомологов (<20 мол. %). Отсутствие пента-замещённых производных на спектрах подтверждает полное замещение атомов хлора в исходном гексахлорциклотрифосфазене на фенокси- и арилокси-группы.

С помощью протонного магнитного резонанса была подтверждена структура ФЭС. На ^1H ЯМР-спектре (рис. 5) наблюдаются сигналы $-\text{CH}_3$ групп в области $\delta_H = 1,66$ м.д.

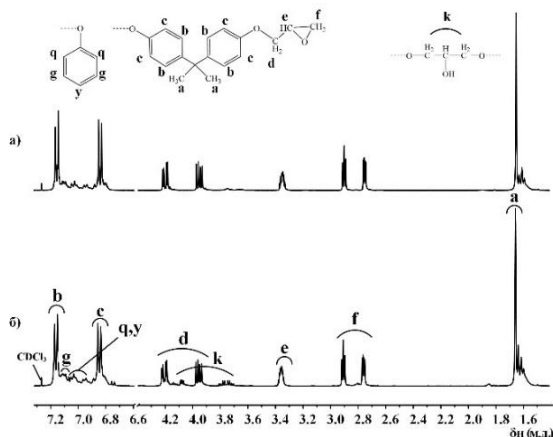


Рис. 5. ^1H ЯМР-спектры фосфазенсодержащих эпоксидных смол:

а) ФЭС на основе ГХФ, фенола и K_2CO_3 (1 метод), б) ФЭС, полученные методом *one-pot* на основе ГХФ, фенола и K_2CO_3 (2 метод).

Область спектра $\delta_{\text{H}} = 6,7 - 7,15$ м.д. свидетельствуют о присутствии бензольных колец в системе. Сигналы d, e, f в областях $\delta_{\text{H}} = 2,7-3$; $3,36$; $3,92-4,25$ м.д. принадлежат сигналам протонов глицидиловой

Таблица 2. Сравнение теоретического и экспериментального содержания фосфора и хлора в полученных фосфазенсодержащих эпоксидных смолах

Шифр	Содержание Р, %		Содержание фосфазеновой фракции, %		Содержание Cl, %	
	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено
ФЭС-1М	4,10	3,7	54,97	49,61	0	0,68
ФЭС-2М	4,11	2,3	54,85	30,68	0	0,8

Результаты по определению эпоксидного числа, приведённые в таблице 3, показали, что эпоксидное число оказалось несколько ниже теоретического, что может быть вызвано, в первую очередь, протеканием щелочного гидролиза во время получения ФЭС – при этом происходит раскрытие оксирановых циклов с образованием соответствующих гликолей или димеров.

Таблица 3. Сравнение теоретического и экспериментального эпоксидного числа в полученных фосфазенсодержащих эпоксидных смолах

Шифр	ФЭС-1М	ФЭС-2М
ЭЧ эксп., %	16,7	14,8
ЭЧ теор., %	16,9	16,9

Заключение

Получены фосфазенсодержащие эпоксидные смолы по двум методам. По результатам ^1H ЯМР-спектроскопии и определения эпоксидного числа можно утверждать, что получение более качественного продукта возможно при использовании первого метода – с выделением смеси гидроксиарилоксибензотрифосфазена с избыточным бисфенолом А. Однако, с точки зрения технологического процесса более выгодным считается именно метод *one-pot*, так как процесс обладает большим заделом для масштабирования и соответствует концепции устойчивого развития.

Список литературы

группы. Также присутствует сложная система сигналов в области $\delta_{\text{H}} = 3,68-4,12$ м.д., обозначенная как – k, которая характеризует раскрытие оксиранового цикла.

Из спектров следует, что по первому методу протекание щелочного гидролиза вносит меньший вклад в раскрытие оксирановых циклов, чем по второму. Это связано с тем, что в отличие от второго способа, в первом проводилась отгонка азеотропной смеси эпихлоргидрина и воды под вакуумом.

По результатам элементного анализа (таблица 2) смеси было получено содержание хлора, близкое к содержанию в базовых марках эпоксидных олигомеров, что объясняется прошедшей не до конца реакцией эпоксидирования. Процентное содержание фосфора в полученных продуктах оказалось несколько меньше по сравнению с теоретическим, что может объясняться меньшей растворимостью фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров и, как следствие, несколько большими потерями ФЭО при выделении, чем диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА)

1. Pham H. Q., Mark M. J. Epoxy Resins, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, P.90. DOI: 10.1002/0471238961.0516152407011414.a01.pub2.

2. Чурсова Л. В., Панина Н. Н., Гребенева Т. А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе: практическое руководство. Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2020. С. 576.

3. Jin F.-L., Li X., Park S.-J. Synthesis and application of epoxy resins: A review // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 29. P.1-11.

4. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты // ИПХФ РАН. Черноголовка: «Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН». 2021. С. 319.

5. Liu R., Wang X., Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardancy of a novel non-flammable phosphazene-based epoxy resin // Polymer Degradation and Stability. 2009. V. 94. № 4. pp. 617-624. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.008.

6. Rakotomalala M., Wagner S., Döring M. Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications // Materials. 2010. V. 3, № 8. P. 4300 - 4327. DOI: 10.3390/ma3084300

7. Sirotin I.S., Bilichenko Yu. V., Brigadnov K. A. Single stage synthesis of phosphazene-containing epoxy oligomers. Polym. Sci. Ser. B, 2014, T. 56, pp. 471-476 (2014). DOI:10.1134/S1560090414040113

8. Phosphazene-containing epoxy resins based on bisphenol F with enhanced heat resistance and mechanical properties: synthesis and properties / Tarasov I. V. [et al.] // *Polymers*. 2022. V. 14, № 21. P. 4547.

DOI: 10.3390/polym14214547

9. Synthesis of resorcinol-based phosphazene-containing epoxy oligomers / Sarychev I. A. [et al.] // *Polymers*. 2019. V. 11, № 4. P.614. DOI: 10.3390/polym11040614

10. Physicochemical properties of epoxy composites modified with epoxyphosphazene / Onuchin D.V. [et al.] // *Polym. Sci. Ser. B*. 2019. T. 61. pp. 286-293 (2019). DOI: 10.1134/S1560090419030084

11. Synthesis of bisphenol A based phosphazene-containing epoxy resin with reduced viscosity / Kireev V.V. [et al.] // *Polymers*. 2019. V. 11, № 12. P. 1914-1931. DOI: 10.3390/polym11121914

12. Бригаднов К.А. Синтез и свойства фосфазен-содержащих эпоксидных олигомеров: дис. канд. хим. наук: 02.00.06 - Высокомолекулярные соединения. РХТУ. 2018. С. 159.

13. Бредов Н. С., Киреев В. В., Сиротин И. С. ЯМР-спектроскопия в исследовании олигомеров и полимеров: учебное пособие. РХТУ. 2020. С. 128.

УДК 629.73:678.03

Герасимова К.Д., Маркова М.А., Олихова Ю.В., Митягина В.Н.

Перспективные многослойные тканепленочные материалы для оболочек привязных аэростатов и дирижаблей

Герасимова Ксения Денисовна – студент группы ТМ-40 кафедры технологии переработки пластмасс; gerasimoxeniya@gmail.com.

Маркова Мария Александровна – соискатель степени кандидата наук кафедры технологии переработки пластмасс;

Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Митягина Валерия Николаевна – студент группы П-37 кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В статье приведены основные требования к материалам для оболочек привязных аэростатов и дирижаблей. Обсуждена типовая структура многослойной оболочки с указанием функционального назначения каждого слоя. Приведены характеристики ряда материалов, применяемых при изготовлении слоев. Значительное внимание уделено материалам, применяемым в качестве несущего и клеевого слоев.

Ключевые слова: привязной аэростат, дирижабль, тканепленочный материал, несущий слой, клеевой слой.

Advanced multilayer fiber film materials for tethered balloon and airship envelopes

Gerasimova K.D., Markova M.A., Olikhova Yu.V., Mityagina V.N.

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

The article summarizes the basic requirements to materials for shells of tethered balloons and airships. The typical structure of a multilayer shell is discussed, indicating the purpose of each layer. The characteristics of a number of materials used in the manufacture of layers are given. Considerable attention is paid to the materials used as strength and adhesive layers.

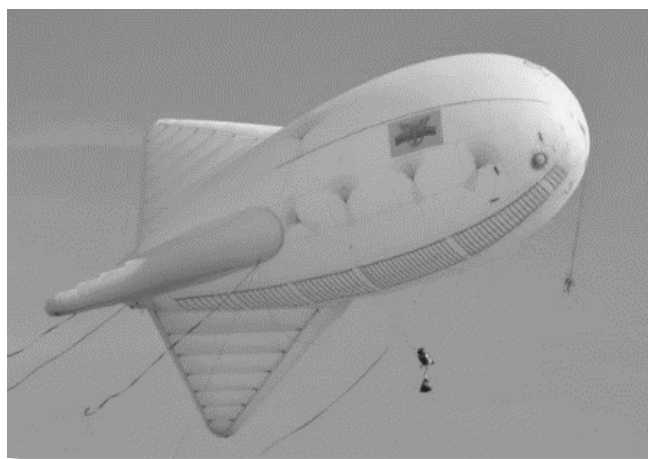
Keywords: tethered balloon, airships, fiber film materials, strength layer, adhesive layer.

Введение

Разработка аэростатических летательных аппаратов (ЛА) таких, как привязные аэростаты и дирижабли, образцы которых представлены на рисунке 1, связана со значительными трудностями, поскольку материал корпуса постоянно находится под воздействием ультрафиолетового (УФ) излучения, озона (для стратосферных конструкций), осадков и влажности, колебаний температуры и давления, что влечет за собой постепенную деградацию оболочки. К материалам оболочек предъявляются следующие основные требования: высокая прочность, сохранение эластичности при низких температурах, термосвариваемость и способность удерживать рабочий газ, как правило, гелий или водород, в течение длительного времени.



а)



б)

Рис. 1. Образцы аэростатических летательных аппаратов:

а) дирижабль ДП-29, б) аэростатный комплекс «МАКС».

Необходимо учесть, что материал оболочки будет подвергаться изгибающим усилиям в процессе наполнения и раснаряжения, а также при эксплуатации. Поэтому структура материала должна быть устойчива к усталости при изгибе и обладать устойчивостью к ползучести. Оболочка должна характеризоваться высокой весовой эффективностью, чтобы обеспечить большую грузоподъемность при небольших размерах и массе летательного аппарата [1]. В настоящее время отсутствуют мономатериалы, удовлетворяющие всем предъявляемым требованиям. Анализ опыта применения оболочек привязных аэростатов и дирижаблей по-

казал, что при изготовлении их оболочек применяются многослойные тканепленочные материалы (ТПМ) с различным сочетанием слоев, каждый из которых имеет свое функциональное назначение [2]. Скрепление слоев, как правило, осуществляется при помощи адгезива, который должен создавать прочное соединение между отдельными слоями, предотвращая расслоение ТПМ [1, 3]. Выбор материалов для отдельных слоев и их сочетание при создании ТПМ, удовлетворяющего требованиям к оболочкам воздухоплавательной техники, является нетривиальной задачей.

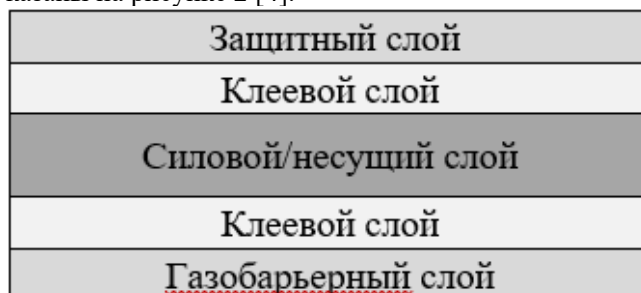
Материалы, используемые для аэростатических ЛА

ТПМ являются многослойными полимерными композиционными материалами и представляют собой конструкцию, в которой ткань является основой, воспринимающей действующую на материал механическую нагрузку, а термопластичные полимерные покрытия обеспечивают газонепроницаемость, свариваемость, эластичность и атмосферостойкость.

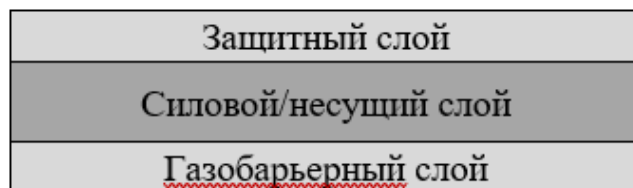
Типовая многослойная структура ТПМ для аэростатических ЛА включает в себя следующие слои:

- прочностной слой, который также называют силовым или несущим;
- защитный или атмосферостойкий слой;
- газобарьерный слой;
- клеевой слой.

Типовые конструкции подобных материалов показаны на рисунке 2 [4].



а)



б)

Рис. 2. Схема типовых конструкций ТПМ для аэростатических ЛА:

а – с применением адгезива; б – без применения адгезива.

В тех случаях, когда соединяемые материалы обладают хорошей совместимостью и могут быть склеены за счет образования диффузионного соединения, клеевой слой не используют (рисунок 1, б).

Прочностной слой является основой материала оболочки привязных аэростатов и дирижаблей. В качестве несущего слоя оболочки применяют высокопрочные ткани на основе различных химических волокон.

Полиамиды 6 и 66 представляют собой алифатические полиамиды, которые обладают очень хорошим соотношением прочности к массе. Им свойственны высокая эластичность и отличное сопротивление изгибу, а также устойчивость к истиранию. Однако, эти волокна гигроскопичны – обладают склонностью к поглощению воды до 4 масс. %.

Ароматические полиамиды, такие как параарамидное волокно Кевлар (Kevlar), Тварон (Twaron) и их российские аналоги Русар и Армос, обладают очень высоким соотношением прочности к массе наряду с термической стойкостью. Однако, их устойчивость к фотодеструкции и гибкость недостаточны. Кроме того, в составе ТПМ, они не способны диссипировать напряжения, которые неизбежно возникают при изготовлении крупногабаритных конструкций, таких как оболочки ЛА [5].

Волокна Зилон (Zylon): поли-п-фениленбензобисоксазольные и -триазольные (РВО и РВТ) относятся к семейству жидкокристаллических полимеров, жесткие цепи которых легко разворачиваются и принимают вытянутые конформации в результате ориентации в процессе прядения, что приводит к образованию волокон с превосходными механическими свойствами. Хотя волокна РВО обладают впечатляющей прочностью на разрыв и модулем упругости при растяжении, однако, их характеристики при сжатии достаточно невысокие (см. таблицу 1) [6, 7].

Полиэфирные волокна обладают лучшей стойкостью к УФ-излучению, но меньшей эластичностью, чем полиамиды. Они характеризуются высокой устойчивостью к пониженной и повышенной температурам (допустимые пределы рабочих температур от минус 70 °С до плюс 75 °С). Эти волокна устойчивы к гидролизу и имеют высокий начальный модуль упругости. Высокопрочные полиэфирные волокна с однонаправленной ориентацией цепей полимера могут иметь линейную плотность до 10 г/ден, вместе с тем, их прочность на 30 % уступает прочности полиамидных волокон.

Жидкокристаллическое полиэфирное волокно Вектран (Vectran) обладает превосходной устойчивостью к истиранию и усталости при изгибе. Пряжа из волокон Vectran HT T97, 1500D/300 превосходит конкурирующие марки из арамидных волокон Зилон и СВМПЭ по устойчивости к истиранию [4, 7, 8]. Vectran обладает высокой стойкостью к химическим воздействиям и низким влагопоглощением [9].

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) марок Дайнима (Dyneema) и Спектра (Spectra) демонстрируют выдающуюся ударную вязкость и очень высокое отношение прочности к массе (у Дайнима оно примерно на 40% выше, чем у Кевлара). Волокна из СВМПЭ также устойчивы к щелочам, влаге, УФ-излучению и демонстрируют хорошую стойкость к истиранию, но основным недостатком является плохое сопротивление ползучести [4]. Основная трудность при создании ТПМ на основе СВМПЭ волокон связана с их инертностью практически ко всем покрытиям, обусловленной тем, что молекула СВМПЭ

имеет полностью насыщенные химические связи и характеризуется низкой поверхностной энергией (~ 33 мДж/м²) [10]. Это требует дополнительной активации поверхности волокон для повышения прочности связи с другими слоями ТПМ [11]. Поэтому до настоящего времени СВМПЭ ткани применяются в конструкциях ТПМ ограниченно.

Волокно М5- полигидрохинон-диимидазопиридин (PIPD) прочнее Kevlar, Dyneema и Spectra. В результате термической обработки волокна образуется двунаправленная сеть водородных связей, вследствие появления сильного взаимодействия между полимерными цепями PIPD, которое обладает высокой прочностью на сдвиг и сжатие [4, 6].

Таблица 1. Механические свойства некоторых высокопрочных волокон и конструкционных материалов

Волокно	Плотность, г/см ³	Предел прочности, ГПа	Удельная прочность, м ² /с ²	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Удельная жесткость, м ² /с ²
Полиамид 6,6	1,14	0,082	0,007	28	2,46
Kevlar 49	1,45	3,2	0,221	115	7,93
Twaron HM	1,45	3,2	0,221	115	7,93
Полибензоксазольное	1,56	5,8	0,372	280	17,95
Полибензоксатриазольное	1,58	4,1	0,259	325	20,57
Vectran	1,4	3,0-3,2	0,214-0,229	103	7,36
Dyneema	0,97	3,3-3,9	0,340-0,402	109-132	11,24-13,61
M5	1,70	4,0	0,235	330	19,41
Алюминий	3,70	1,7	0,046	350	9,46
Алюмоборсиликатные стеклянные волокна	2,58	3,4	0,132	76	2,95

Анализируя таблицу, можно заключить, что по прочности органические волокна превосходят алюминий и стекловолокно, а по модулю упругости волокно М5 приближается к алюминию. При этом, за счет меньшей плотности органические волокна имеют большую весовую эффективность. Их применение в составе оболочек ЛА следует считать наиболее перспективным.

Защитный или атмосферостойкий слой является внешним, поэтому на него, в первую очередь, воздействуют атмосферные условия.

Основными требованиями к этому слою являются:

- хорошая стойкость к воздействию УФ-излучению;
- сохранение гибкости при низких температурах;
- способность склеиваться или свариваться с прилегающим слоем.

Как правило, в защитном слое ТПМ часто используются различные фторполимеры, такие как поливинилиденфторид (ПВДФ, PVDF), поливинилфторид (ПВФ, Tedlar), политетрафторэтилен (ПТФЭ, PTFE), фторированный сополимер этилена и пропилена (ФЭП, FEP), а также полиуретаны (ПУ) и другие виды полимерных пленок [3, 5, 12]. Анализ опыта применения ТПМ в конструкциях различных видов воздухоплавательной техники показал, что чаще в качестве

полимерного покрытия используют фторопласты и полиуретаны.

Газобарьерный слой является внутренним слоем, который служит для предотвращения утечки газа из оболочки и продления срока его эксплуатации.

Полимерный материал данного слоя должен обладать гибкостью при низких температурах, а также способностью к сцеплению и герметизации с соседними слоями, что обеспечит долговечность оболочек аэростатов и дирижаблей. Наиболее широко применяемыми барьерными термопластами являются сополимеры этилена и винилового спирта (EVON), сополимеры этилена и винилацетата (EVA, СЭВА), поливинилиденхлорида (PVDC) и его тройные сополимеры, термопластичный полиуретан (TPU), поливинилиденхлорид (PVDC) и биоксиально-ориентированный полиэтилентерефталат (Mylar) [4]. Как правило, в этом слое используются неопрен, термопластичный полиуретан (TPU), поливинилиденхлорид (PVDC) и биоксиально-ориентированный полиэтилентерефталат (Mylar) [4]. Снизить газопроницаемость способны металлизация защитного слоя и использование пластинчатых наполнителей, таких как наноглины или графен в составе слоев. В таблице 2 представлены свойства некоторых полимерных пленок, в том числе отражены газобарьерные свойства проницаемости по гелию [4, 5, 13].

Таблица 2. Свойства некоторых полимерных пленок

Материал	Газобарьерные свойства	Устойчивость к атмосферным воздействиям	Усталость при изгибе	Адгезия к ткани/пленке	Способность к термосвариванию
ПВФ (Tedlar)	3	4	3	1	Нет
ПТФЭ (Teflon)	3	4	3	1	Да (>260°C)
ПУ (TPU)	2	3	4	4	Да
Силиконовая резина	1	4	4	1	Нет
ПВХ (PVDC)	2	3	3	4	Да
ПЭНП (LDPE)	2	2	4	1	Да
ПВДХ (Saran)	4	1	2	2	Да
Нейлон	4	1	4	2	Да
Полиэстер (Mylar)	3	2	2	2	Нет

1 – Плохой; 2 – Удовлетворительный; 3 – Хороший; 4 – Превосходный.

Клеевой слой

Назначение клеевого слоя состоит в создании адгезионного соединения различных слоев в единую конструкцию – оболочку ЛА, что и обуславливает требования к этому слою:

- хорошую совместимость с обеими соединяемыми поверхностями;
- высокую адгезионную прочность клеевого соединения;
- гибкость при низких температурах;
- способность к совместной работе в составе оболочки ЛА (необходим учет температуры стеклования адгезива, изменение коэффициента линейного теплового расширения и относительного удлинения при изменении температуры окружающей среды и ряда других факторов).

Применяемые клеевые слои должны обеспечивать выполнение всех предъявляемых требований. Важно, чтобы клеевой слой был тонким для обеспечения достаточной прочности и гибкости склеивания при одновременном контроле общего веса композитного материала. Поэтому выбор подходящего полимерного материала для адгезива имеет большое значение при создании ТПМ.

Клеевые материалы, предназначенные для склеивания слоев оболочек ЛА, подразделяются на термо- и реактопластичные. Они могут быть жидкими (в виде расплава, раствора или дисперсии) и твердыми (в виде пленок или порошков), что влияет на выбор технологии нанесения клея. Для регулирования свойств клеевого слоя и всего ТПМ в состав клея могут быть дополнительно введены функциональные добавки (наполнители, пластификаторы, антипирены и другие).

В качестве клеевого слоя в оболочках ЛА применяют полиэфиры, полиэфиуретаны, полиуретаны, акрилаты и клеи другой природы, в том числе клеи,

формирующие адгезионное соединение за счет перекрестной полимеризации [8, 14, 15, 16, 17].

Широко применяемые адгезивы на основе ПУ представлены в различных формах: пленки с высокой адгезией, растворы ПУ, полиуретановые дисперсии (ПУД) и термоплавкие клеи (hot melt).

Пленочные клеи легки в применении, однако адгезионное взаимодействие с соединяемыми слоями может быть снижено вследствие образования воздушных прослоек между пленкой адгезива и тканью [4]. Толщина пленок составляет от 10 до 100 мкм. Предпочтительны более тонкие клеевые слои (1 до 10 мкм), что вызывает необходимость применять другие формы клеевых материалов.

Растворы ПУ (или других полимеров, применяемых в качестве клея) обеспечивают за счет сниженной вязкости хорошую пропитку тканого слоя и диффузию в соединяемый пленочный слой. Однако применение растворителя неэкологично, к тому же трудно добиться полного его удаления из ТПМ, что неизбежно приведет к снижению прочностных характеристик многослойного материала и оболочки ЛА.

Водные полиуретановые дисперсии (ПУД) также обладают низкой вязкостью, которая достигается без применения летучих органических растворителей [18]. Однако, при их применении в технологический процесс должна быть заложена стадия удаления воды из системы.

В термоплавких ПУ клеях отсутствуют растворители, однако вязкость подобных адгезивов высокая, что создает трудности при их нанесении на поверхности большой площади. В качестве клеевого слоя может использоваться модифицированный, в частности, фторированный ПУ, который способен выдерживать высокие температуры, сохраняет гиб-

кость при низких температурах и проявляет гидрофобные свойства, препятствуя проникновению влаги внутрь оболочки [19].

Клеи на основе сополимеров этилена с виниловым спиртом (ЕVОН) и винилацетатом (СЭВА, EVA) обладают высокой адгезионной способностью и высокими газобарьерными свойствами. СЭВА позволяет склеивать даже СВМПЭ [20].

Заключение

Оболочки ЛА являются многослойными полимерными тканепленочными композиционными материалами, каждый слой которых обеспечивает решение различных задач, которые в комплексе должны обеспечить длительную работоспособность ЛА без ухудшения технических характеристик. Материалы в составе конструкции имеют разную стоимость и доступность на рынке. Помимо этого, слои имеют разную толщину и фактуру, состоят из различных по природе и морфологии материалов, отличающихся по своим теплофизическим и механическим свойствам. Их соединение в единую конструкцию возможно при использовании эффективных клеевых материалов, состав и технологию применения которых необходимо выбирать и оптимизировать в зависимости от используемых в составе ТПМ слоев и функционального назначения конечного материала или изделия.

Список литературы

1. Dasaradhan B., Das B.R., Sinh M.K., Kumar K. A Brief Review of Technology and Materials for Aerostat Application / Asian Journal of Textile. 2018. Vol. 8. P. 1-12. DOI:10.3923/ajt.2018.1.12
2. Yao X-F., Lei Y.M., Chao X., Wu Q. Mechanics Analysis on Helium Leakage of Flexible Composites / Mechanics of Advanced Materials and Structures. 2012. Vol. 19. Issue 8. P. 603-612.
3. McDaniels K., Downs R.J., Meldner H., Beach C. High Strength-to-Weight Ratio Non-Woven Technical Fabrics for Aerospace Applications / AIAA Balloon Systems Conference. 2012. P. 2009-2802.
4. Coated and Laminated Textiles for Aerostats and Airships: Material Challenges and Technology (1st ed.) / Ed.: Joshi M., CRC Press. 2022. 350 p. <https://doi.org/10.1201/9780429432996>.
5. Khoury G. A. Airship Technology. Cambridge Aerospace Series (2nd ed.). Cambridge University Press, 2012. 749 p.
6. Solucan gübresi üretim tesisi için bir karar destek sistemi / Özen İ. Et al. / Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 2019. 27(2), 85-92.
7. High-Performance Fibres. (1st ed.) / Ed.: J.W.S. Hearle. Woodhead Publishing, 2001. 344 p.
8. Avci H., Hassanin A., Hamouda T., Kilic A. High performance fibers: a review on current state of art and future challenges / Journal of Engineering and Architecture Faculty of Eskişehir Osmangazi University. 2019. Vol. 27. Issue 2. P. 130-155.
9. Beers D.E., Ramirez J.E. Vectran High-performance Fibre / The Journal of The Textile Institute. 1990. Vol. 81. Issue 4. P. 561-574. <https://doi.org/10.1080/00405009008658729>.
10. Беляева А.Е., Трофимов А.Н., Косолапов А.Ф., Осипчик В.С., Шацкая Т.Е. и др. Композиционный материал нового поколения на основе тканей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) отечественного производства для авиационной техники / Новости материаловедения. Наука и техника. 2014. № 3. 11 с.
11. Сергеева Е.А., Ибатуллина А.Р., Брысаев А.С. Прочностные характеристики композиционных материалов на основе плазмаактивированных сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон / Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 18. С. 133-135.
12. Raza W., Singh G., Kumar S.B., Thakare V.B. Challenges in design & development of envelope materials for inflatable systems / International Journal of Textile and Fashion Technology. 2016. Vol. 6. Issue 2. P. 27-40.
13. Zhai H., Euler A. Material challenges for lighter-than-air systems in high altitude applications / AIAA 16th Lighter-than-Air Systems Technology Conference and Balloon Systems Conference. Arlington, Virginia. 2005. AIAA P. 2005-7488. DOI:10.2514/6.2005-7488.
14. Chicarella G. et al. Lighter than air balloon made from a biaxially oriented polyester film. Patent US 8236399 B2, 2011.
15. Lavan Ch. et al. Flexible laminate material for the vehicles. Patent US 20060134359A1, 2006. 6 p.
16. Ansolabehere et al. Aerostats comprising adhesives. Patent WO 2011146477A2, 2011. 18 p.
17. Tomar S., Mandlekar N., Rana B., Joshi M., Butola B.S. Functionalization of Polyurethane-Based Adhesives with UV Additives for LTA Applications / Lighter Than Air Systems. Proceedings of the Int. Conf. on Design and Engineering of Lighter-Than-Air Systems 2022 (DELTA-2022). 2022. P. 119-132.
18. Tennebroek R., Casteren I.V.D.H.V., Swaans R., Slot S.V.D., Stals P.J. et. al. Water-based polyurethane dispersions / Polymer International. 2019. Vol. 68. Issue 5. P. 832-842. <https://doi.org/10.1002/pi.5627>.
19. Re et al. Fluorinated polyurethanes containing polyoxyperfluoro-alkylene blocks, endowed with improved mechanical characteristics. Patent US 4782130A, 1986.
20. Adekunle F., Li A., Vallabh R., Seyam A-F.M. Assessment of Adhesion in Woven Fabric-Reinforced Laminates (FRLs) Using Novel Yarn Pullout in Laminate Test / Journal of Composite Science. 2024. Vol. 8. Issue 7. 242. 20 p.

УДК 678.742.3.001.73

Давидьянц Н.Г., Ливковский В.С., Кравченко Т.П., Федякова Н.В.

Влияние углеродных добавок на термостабильность композитов на основе полипропилена

Давидьянц Никита Григорьевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; nekit199dav@gmail.com

Ливковский Владислав Сергеевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Кравченко Татьяна Петровна – к.т.н., с.н.с., ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;

Федякова Наталия Владимировна – к.т.н., доцент кафедры химической технологии полимерных

композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

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

Рассмотрены технологические свойства композиций на основе полипропилена, наполненного углеродными добавками. Исследована текучесть и термостабильность композиций при заданной температуре и разном времени выдержки материала в термокамере. Показано, что введение углеродного волокна и технического углерода в количестве до 15 мас.% позволяет получать композиции с повышенной термостабильностью. Сделанные выводы дают возможность регулировать технологические свойства изучаемых материалов.

Ключевые слова: полипропилен, углеродные наполнители, термостабильность.

Influence of carbon additives on the thermal stability of composites based on polypropylene

Davidyants N.G., Livkovskiy V.S., Fedyakova N.V., Kravchenko T.P.

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

The technological properties of compositions based on polypropylene filled with carbon additives are considered. The fluidity and thermal stability of the compositions are investigated at the fixed temperature and different exposure times of the material in a thermal chamber. It is shown that the introduction of carbon fiber and carbon black in the amount of up to 15 wt.% makes it possible to obtain compositions with increased thermal stability. The conclusions made make it possible to regulate the technological properties of the studied materials.

Key words: polypropylene, carbon fillers, thermal stability.

Введение

Развитие современной промышленности требует расширения ассортимента производимых изделий путем улучшения сырьевой базы. В настоящее время широкое распространение получили полимерные композиционные материалы (ПКМ) за счет своей возможности создания универсальных материалов, свойства которых можно подобрать под потребности различных отраслей промышленности.

В связи с возрастающими требованиями к эксплуатационным характеристикам продукции, необходима дополнительная модификация композиционных материалов для повышения их комплекса свойств. Это достигается за счет введения в них различных наполнителей и применения специальных технологических приемов получения композиционных материалов. Большое количество экспериментальных работ доказывает, что подобрать один универсальный наполнитель, который позволяет улучшить комплекс свойств произвольно выбранного полимера невозможно. Соответственно, исследования по выявлению влияния свойств наполнителей на полимерные матрицы не теряют свою актуальность и являются необходимым этапом развития теории и практики создания ПКМ [1].

Многообразие добавок функционального назначения, нанодисперсных наполнителей, способных при небольших степенях наполнения значительно изменить эксплуатационные характеристики полимеров, а также армирующих наполнителей создают предпосылки для создания высокоэффективных композиционных материалов, обладающих превосходными эксплуатационными характеристиками. Более

того, введение наполнителя способно снизить затраты на производство композиционных материалов.

Одним из наиболее распространенных видов наполнителей для композиционных полимерных материалов являются углеродные добавки. Исследователи уделяют им пристальное внимание за счет их электрических, оптических и механических свойств, которые можно регулировать путем контролирования таких факторов, как размер частиц, их форма, условия синтеза и функционализация. Такая возможность получения необходимых свойств открывает перед ними широкий спектр потенциальных применений в различных областях промышленности [2-4].

Наиболее распространенными углеродными добавками являются технический углерод, углеродное волокно, углеродные нанотрубки, графит и другие. Технический углерод (ТУ) применяется в качестве усиливающего компонента в производстве шин и резинотехнических изделий, черного пигмента, а также он способен придавать полимерам электропроводные и антистатические свойства, а также возможность поглощать УФ-излучение [5, 6]. Углеродное волокно (УВ) обладает высокой термостойкостью и физико-механическими свойствами, из-за чего его используют для армирования композиционных материалов и в качестве теплоизоляционного материала [7]. Углеродные нанотрубки (УНТ), являясь наноматериалом, способны значительно повысить комплекс физико-механических свойств, а также электропроводимость при малых количествах [8].

Полиолефины обладают наименьшей себестоимостью среди производимых полимеров, благодаря

чему им уделяется повышенное внимание. Полипропилен (ПП) является одним из наиболее крупнотоннажных полимеров, востребованность которого из всего ассортимента выпускаемых промышленностью полимеров, достаточно высока. Несмотря на то, что полипропилен обладает высокими эксплуатационными характеристиками, по совокупности свойств его нельзя отнести к полимерам конструкционного назначения, в связи с чем наибольшее применение он нашел в сегменте производства упаковочных материалов, деталей автомобилей, пленочных и строительных материалов [9].

При переработке данного полимерного материала, а также при его дальнейшей эксплуатации, он подвергается процессам деструкции (преимущественно термоокислительной и физико-химической), которая вызывает снижение комплекса его свойств. Целью данной работы является изучение технологических свойств полипропилена, наполненного техническим углеродом, углеродным волокном и графитом.

Экспериментальная часть

В качестве термопластичной матрицы в работе использовался полипропилен марки PP H030 GP/1 компании ООО «Сибур», который наполняли следующими углеродными добавками: техническим углеродом электропроводным ТУ П 267-Э (размер частиц 10-20 нм), молотым углеволокном с размером частиц от 5 до 50 мкм и графитом литейным скрытокристаллическим ГЛСЗ (ГОСТ 5420-74). Композиции получали следующим образом: полипропилен с добавками перемешивали механическим образом, затем проводили экструдирование материала при температуре 210-230 °С. Выходящие из головки экструдера стренги охлаждались на воздухе и затем гранулировались с помощью роторной ножевой дробилки.

Показатель текучести расплава (ПТР) композиций определяли на приборе ИИРТ-М с использованием капилляра длиной $8 \pm 0,025$ мм и внутренним диаметром $2,095 \pm 0,005$ мм при нагрузке 2,16 кг и температуре 230 °С (в соответствии с ГОСТ 11645-2021). Термостабильность расплава, характеризующаяся временем термостабильности, определяли по отношению значений ПТР при выдержке материала в камере вискозиметра в течение 10 и 15 мин к стандартному времени выдержки 5 мин при заданной температуре. Полимер считается термостабильным, если значение ПТР изменяется не более, чем на 15% (отношение ПТР находится в интервале 0,85–1,15) [10].

Постоянно растущий ассортимент изделий из полимерных материалов и различных добавок приводит к проблемам их перерабатываемости привычными методами переработки. В связи с этим на практике необходимо исследовать реологические свойства используемого материала [11]. Наиболее простым методом оценки вязкостных свойств является определение показателя текучести расплава, характеризующего поведение термопластичного полимера в вязкотекучем состоянии. На рисунке 1 представлены значения ПТР всех изученных композиций.

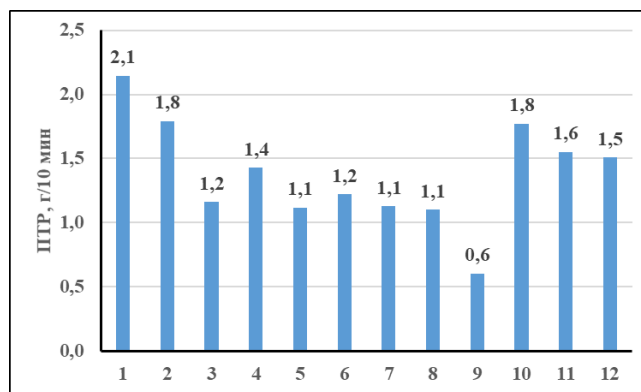


Рис. 1. Значения показателя текучести расплава изученных композиций: 1 – исходный ПП, 2 – ПП + 0,5% ТУ,

3 – ПП + 1% ТУ, 4 – ПП + 3% ТУ, 5 – ПП + 3% ТУ + 3% Графит, 6 – ПП + 3% ТУ + 5% Графит, 7 – ПП + 5% ТУ + 5% Графит, 8 – ПП + 10% ТУ, 9 – ПП + 15% ТУ, 10 – ПП + 1% УВ, 11 – ПП + 3% УВ, 12 – ПП + 5% УВ.

Как видно из результатов, введение углеродных наполнителей снижает значение ПТР полипропилена, вероятно, за счет того, что внедрение наполнителей замедляет течение полимера и повышает вязкость композиций. Среди полученных значений наиболее приближенными к максимальному значению исходного полипропилена являются композиции с минимальным содержанием ТУ и УВ (композиции № 2 и № 10). Дополнительное введение графита в технический углерод привело к дальнейшему снижению текучести полипропилена.

Таблица 1. Время термостабильности изученных композиций

Композиции	Время термостабильности, мин
1. Исходный ПП	7
2. ПП + 0,5% ТУ	6
3. ПП + 1% ТУ	6,5
4. ПП + 3% ТУ	10
5. ПП + 10% ТУ	14
6. ПП + 15% ТУ	>15
7. ПП + 3% ТУ + 3% Графит	12
8. ПП + 3% ТУ + 5% Графит	14
9. ПП + 5% ТУ + 5% Графит	15
10. ПП + 1% УВ	>15
11. ПП + 3% УВ	>15
12. ПП + 5% УВ	13

Термостабильность представляет собой стойкость полимерного материала к химическому разложению, проходящему под действием теплового воздействия. В технологической практике при анализе свойств промышленных партий материала, а также при входном контроле его качества, для оценки термостабильности применяют реологический метод. Данный метод, представляющий собой определение отношения показателя текучести расплава полимера после его

нагрева в течение определенного времени, характеризуется своей простотой получения результатов. Значения времени термостабильности представлены в таблице 1.

Из полученных результатов видно, что введение ТУ в малых количествах негативно сказывается на термостабильности исследуемого полимера, однако, начиная с содержания ТУ от 3 мас.% (композиции № 4 – № 6), наблюдается повышение времени термостабильности исходного полипропилена. С целью дальнейшего повышения термостабильности было принято решение дополнительно вводить графит в данную композицию. Принятое решение позволило повысить термостабильность материала до 15 минут. Также выявлено, что углеродное волокно показало наилучшие результаты термостабильности при умеренном количестве добавки в полипропилене (до 3 мас.%).

Заключение

Показано влияние углеродных добавок на изменение комплекса технологических свойств углеродных композиций на основе полипропилена. Для повышения термостабильности наполненного полипропилена имеет смысл вводить углеродное волокно (до 3 мас.%) и технический углерод в больших количествах (от 3 мас.%), при совмещении с графитом (до 5 мас.%).

Список литературы

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10 (часть 3). С. 459-465.
2. Ильина В.Н., Ильин С.В., Гафарова В.А., Кузеев И.Р. Влияние наногуглеродных наполнителей на свойства композиционных материалов / *Нанотехнологии в строительстве*. 2023. Т. 15. № 3. С. 228–237. DOI:10.15828/2075-8545-2023-15-3-228-237.
3. Минакова Н.Н., Ушако В.Я. Влияние свойств углеродного компонента на теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов для электротехнических устройств / *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2024. Т. 335. № 9. С. 107–114. DOI: 10.18799/24131830/2024/9/4655
4. Arpita Roy, Aaryan Gupta, Benazeer Haque, Absar Ahmed Qureshi, Devvret Verma et. al. An updated review on carbon nanomaterials: Types, synthesis, functionalization and applications, degradation and toxicity // *Green Processing and Synthesis*. 2024. Vol. 13. pp. 20240150. DOI: 10.1515/gps-2024-0150
5. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Учебное пособие. Издание второе. Переработанное и дополненное. – Омск: «Типография БЛАНКОМ», 2019. 256 с.
6. Knyazheva O.A., Baklanova O.N., Zhansakova K.S., Puchkov S.S., Lavrenov A.V. et. al. Physico-mechanical properties and electrical conductivity of compositions polypropylene–carbon black / *AIP Conference Proceedings*. 2019. Vol. 2141. Issue 1. pp. 040020. DOI: 10.1063/1.5122139
7. Белова Н.А. Композитные материалы на основе углеродных волокон / *Молодой учёный*. 2015. № 24.1 (104.1). С. 5-7.
8. Anil Kumar Madikere Raghunatha Reddy, Ali Darwiche, Karim Zaghib Review on Advancements in Carbon Nanotubes: Synthesis, Purification, and Multifaceted Applications // *Batteries*. 2025. Vol. 11. Issue 2. pp. 71. DOI: 10.3390/batteries11020071
9. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2018. №8. С. 123-129.
10. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
11. Абдуллин М.И., Басыров А.А., Гадеев А.С. Влияние природы технического углерода на реологические свойства полимерных композиций / *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук*. 2015. № 12-1. С. 39-43.

УДК 678.742.3.067.7

Давидьянц Н.Г., Новикова Д.В., Свиридова С.Д., Кравченко Т.П., Колдаева Т.Ю.

Особенности наполнения полипропилена углеродными добавками

Давидьянц Никита Григорьевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; nekit199dav@gmail.com

Новикова Дарья Владимировна – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс; Свиридова Софья Дмитриевна – студент бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс; Кравченко Татьяна Петровна – к.т.н., с.н.с., ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс; Колдаева Татьяна Юрьевна – с.н.с. кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Рассмотрено влияние введения технического углерода на изменение структуры и физико-механических свойств полипропилена. Показано, что повышение содержания углеродной добавки выше определенного предела приводит к снижению прочностных показателей композиции.**Ключевые слова: полипропилен, технический углерод, прочностные показатели.***Features of filling polypropylene with carbon additives**

Davidyants N.G., Novikova D.V., Sviridova S.D., Kravchenko T.P., Koldaeva T.Yu.

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

*The effect of the introduction of carbon black on changes in the structure and physico-mechanical properties of polypropylene is considered. It is shown that an increase in the carbon additive content above a certain limit leads to a decrease in the strength parameters of the composition.**Key words: polypropylene, carbon black, strength parameters.***Введение**

В связи с развитием нефтехимической отрасли, ростом спроса на полимерные изделия и потребность в новых свойствах, расширение сырьевой базы становится актуальной задачей. Зачастую для повышения тех или иных свойств полимеров в них вводят различные наполнители, создавая полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1]. ПКМ представляют собой гетерогенные системы, состоящие из двух или более компонентов, различающихся по химическому составу, физико-механическим свойствам и разделенных в материале четко определенной границей. Свойства различных ПКМ в первую очередь зависят от свойств полимера-матрицы. Наполнитель задает итоговые свойства композиции, причем важную роль в образовании конечных свойств играют такие факторы, как химическая природа наполнителя, размеры и форма частиц наполнителя, а также возможная ориентация добавок [2].

Основные принципы создания новых композиционных материалов основываются на результатах разнообразных научных исследований, основные задачи которых заключаются в разработке материала нового поколения с уникальным комплексом свойств, возможностью его вторичной переработки и более простой методикой его получения [3]. Для осуществления данных задач необходимо тщательно проанализировать используемые наполнители для определения их оптимального содержания в полимерной матрице, выявления необходимости применения дополнительной добавки для улучшения совместимости или устранения отрицательных свойств, упрощения переработки, снижения стоимости материала и т.д. [4].

Существует огромное множество наполнителей, различающихся по агрегатному состоянию, форме частиц, их размерам, а также по их свойствам. Наиболее распространенной группой являются дисперсные

наполнители, представляющие собой разные твердые вещества органического и неорганического происхождения [5, 6]. Не менее обширной группой являются также волокна, в основном используемые для армирования полимерных матриц.

Существенное внимание уделяется композиционным материалам на основе углеродных наполнителей, к которым относят сажу, технический углерод (ТУ), графит, а также углеродные волокна (УВ). ПКМ на основе углеродных материалов обладают стойкостью к ультрафиолетовому излучению, химической стойкостью, радиопрозрачностью, термостойкостью, а также хорошей тепло- и электропроводностью [7]. К недостаткам углеродных композитов относятся низкая ударная вязкость, обуславливающая чувствительность к точечным и сильным ударам, и высокая стоимость некоторых вводимых веществ [8].

Полиолефины, к которым относится полипропилен (ПП), имеют широкие перспективы в создании композиционных материалов за счет своей доступности и низкой стоимости [9].

Экспериментальная часть

В работе использовался полипропилен марки PP H030 GP/1 компании ООО «Сибур», в качестве углеродного наполнителя – технический углерод электропроводный ТУ П 267-Э (размер частиц 10-20 нм). ТУ вводился в полипропилен в количестве от 0,5 до 30 мас. %.

Композиции получали следующим образом: полипропилен с добавками перемешивали механическим способом, затем проводили экструдирование материала при температуре 220-230 °С. Выходящие из головки экструдера стренги охлаждались на воздухе и затем гранулировались с помощью роторной ножевой дробилки. Определение физико-механических свойств композиций при растяжении проводилось на разрывной машине 50 ST компании «Tinius

Olsen» (Великобритания) в соответствии с ГОСТ 11262-2017. В работе испытание проводилось на образцах в форме лопаток типа 2 согласно ГОСТ. Лопатки вырубались из пластины размерами 180x100x1,7 см, полученной путем прессования на лабораторном прессе при 230 °С. Скорость испытания составила 50 мм/мин, расстояние между зажимами – 40 мм.

Изучение структуры образцов проводилось на цифровом оптическом микроскопе Olympus DSX 1000 (Япония). Образцы были получены путем плавления мелких гранул на лабораторном стекле над разогретой лабораторной плиткой.

ИК-спектры были изучены с помощью ИК-Фурье спектрометра Shimadzu IRAfinity-1 в диапазоне волновых чисел 400-4000 см⁻¹. Образцы размером 1x2 см получались прессованием композиций при тех же условиях, что и при получении лопаток для физико-механических испытаний.

На рисунках 1 и 2 представлены результаты физико-механических испытаний.

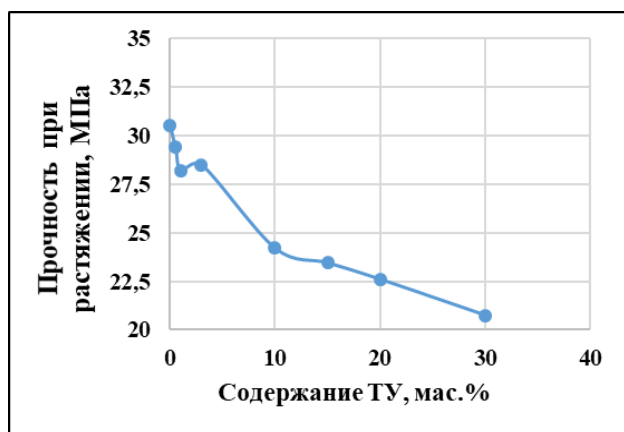


Рис. 1. Зависимость прочности при растяжении композиций от содержания технического углерода.

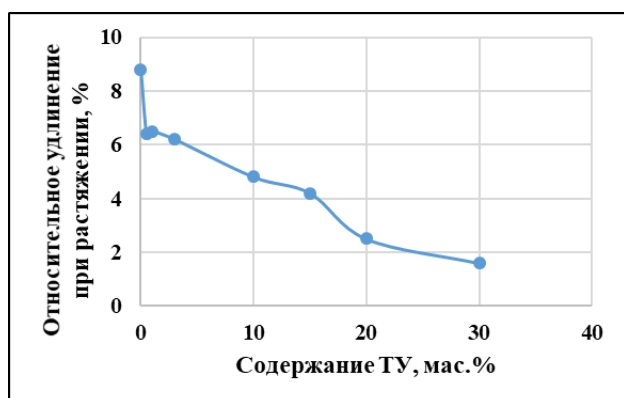
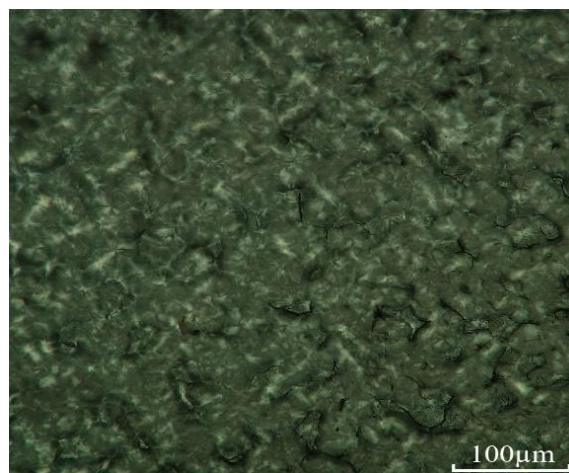


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при растяжении композиций от содержания технического углерода.

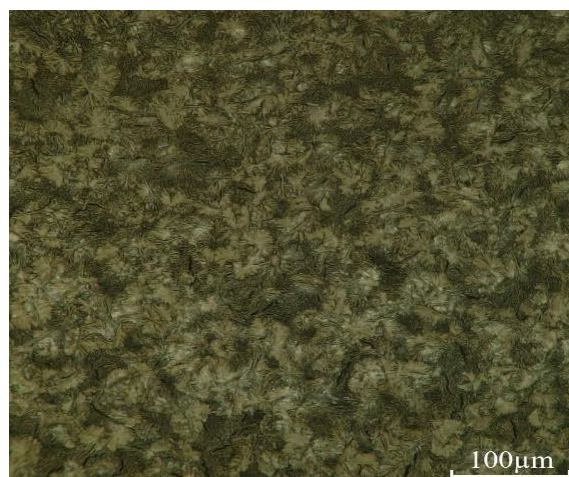
Как видно из полученных результатов, введение технического углерода в полипропилен до 3 мас.% приводит к незначительному снижению прочности и удлинения, однако при дальнейшем увеличении содержания ТУ наблюдается резкое снижение физико-механических свойств. Предполагается, что начиная с

3 мас.% ТУ в расплаве полимера происходит изменение структуры, вызванное снижением подвижности полимерных цепей за счет большого количества наполнителя в полимерной матрице [10].

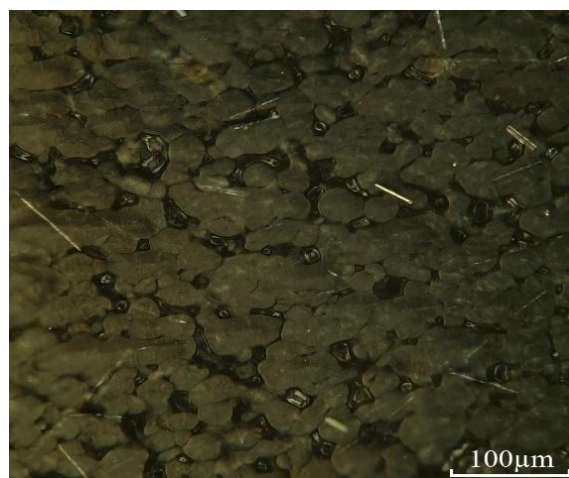
На рисунке 3 представлены снимки структуры композиций, полученные с помощью оптического микроскопа.



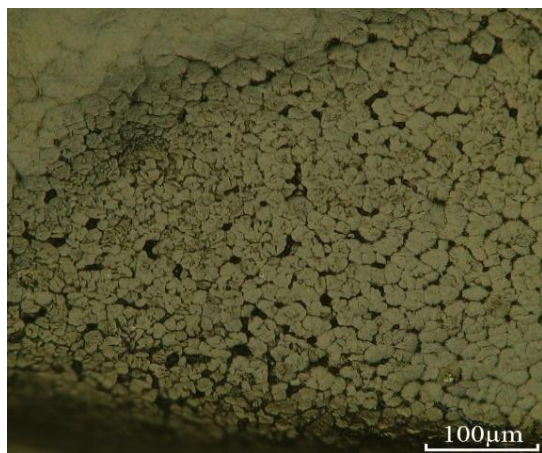
а)



б)



в)



з)

Рис. 3. Снимки структуры композиций: а – ПП исх.; б – ПП + 1% ТУ; в – ПП + 3% ТУ; г – ПП + 10% ТУ.

На снимке исходного полипропилена и ПП, модифицированного 1 мас.% ТУ (рис. 3 а, б), заметны сферолиты размером около 40 мкм, т.е. небольшое содержание наполнителя значительно не меняет структуру полимера. С повышением содержания ТУ вплоть до 10 мас.% (рис. 3 в, г) в полипропилене отмечено равномерное распределение наполнителя, за счет его достаточного диспергирования в полимерной матрице ввиду малого размера частиц.

Для установления структурных особенностей наполненных полимерных композитов на основе ПП с различным содержанием технического углерода был применен метод ИК-спектроскопии. На основе сравнительного анализа ИК-спектров исследованных композитов установлено, что введение в полипропилен углеродных добавок не изменяет структуру матрицы. Согласно литературным данным [11, 12], в полипропилене, изготовленном стандартным способом, преобладает изотактическая конфигурация молекул (более 95%) с конформацией спирали.

Заключение

Введение углеродных добавок в термопласты является перспективной задачей для создания композитов с электропроводящими свойствами, используемые в качестве антикоррозийного и антистатического материалов, а также для изготовления так называемых саморегулирующихся полимерных нагревательных элементов. При этом важной задачей является подбор оптимальной концентрации электропроводящей добавки, чтобы получение данных свойств не приводило к существенному снижению прочностных показателей композитов.

Список литературы

1. Стеблев А.А., Стеблев М.А. Понятие о полимерных композиционных материалах (ПКМ) / Символ науки. 2020. № 9. С. 24-29.
2. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
3. Раскуткин А.Е. Стратегия развития полимерных композиционных материалов / Авиационные материалы и технологии. 2017. № 5. С. 344-348.
4. Попов А.Ю., Госина К.К., Петров И.В., Макарова А.Е., Балова Д.Г. и др. Классификация, состав, достоинства и недостатки многокомпонентных композитных материалов / Омский научный вестник. 2015. № 3 (143). С. 42-45.
5. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов / Фундаментальные исследования. 2017. № 10 (часть 3). С. 459-465.
6. Лишних М.А. Виды наполнителей для создания полимерных композиционных материалов / Вестник науки. 2022. Т. 3. № 5. С. 130-134.
7. Мазитова А.К., Зарипов И.И., Аминова Г.К., Овод М.В., Сунцова Н.Л. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Нанотехнологии в строительстве. 2022. Т. 14. № 4. С. 294-299.
8. Zhang W., Dehghani-Sani A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites / Journal of Materials Science. 2007. Vol. 42. pp. 3408-3418.
9. Al-Ali AlMa'adeed M., Krupa I. Polyolefin Compounds and Materials. Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, 2016. 354 p.
10. Yasin K., Zuhail K. Electrical and Mechanical Properties of Polypropylene/Carbon Black Composites/ Journal of reinforced plastics and composites. 2009. Vol. 28. № 18. pp. 2251-2260.
11. Savvinova M.E., Kovalenko N.A. Influence of technological parameters on the electrical conduction of carbon composites // Russian Engineering Research, 2009. vol. 29, no. 5, pp. 487-489.
12. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Исследование электрофизических свойств углеродосодержащих композиций на основе полиолефинов/Пластические массы. 2007. № 7. С. 4-5.

УДК 577.114.4:615.45:678.078

Давыдов Р.Э., Костандян Е.С., Дятлов В.А.

Первый представитель семейства тройных гребнеобразных сополимеров разной химической природы

Давыдов Руслан Эдуардович – студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

davydov.r.23@mail.ru

Костандян Ева Самвеловна – аспирант 2 года кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

Предложен способ синтеза тройного гребнеобразного сополимера на основе гидроксиэтилкрахмала с использованием анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата. Реакцию проводили в водной среде, иницируя полимеризацию гидроксильными группами крахмала. Структуру подтверждали методами ядерного магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом. Полученные сополимеры с полиоксиэтиленовыми и азотсодержащими боковыми цепями демонстрируют селективное взаимодействие с билипидными мембранами и перспективны для внутриклеточной доставки терапевтических и гено-терапевтических агентов.

Ключевые слова: гидроксиэтилкрахмал, этил-2-цианоакрилат, анионная полимеризация, тройной гребнеобразный сополимер.

The first representative of the family of triple comb-like copolymers of diverse chemical nature

Davydov R.E., Kostandyan E.S., Dyatlov V.A.

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

A method for synthesizing a triple comb-like copolymer based on hydroxyethyl starch via anionic polymerization of ethyl-2-cyanoacrylate is proposed. The reaction was carried out in an aqueous medium, with polymerization initiated by the hydroxyl groups of the starch. The structure was confirmed by nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy, mass spectrometry, and elemental analysis. The resulting copolymers, featuring polyoxyethylene and nitrogen-containing side chains, exhibit selective interaction with bilayer lipid membranes and are promising for intracellular delivery of therapeutic and gene-therapy agents.

Key words: hydroxyethyl starch, ethyl-2-cyanoacrylate, anionic polymerization, triple comb-shaped copolymer.

Введение

Гребнеобразные сополимеры на основе природных полисахаридов и синтетических оксиэтильных и акриловых мономеров представляют собой перспективный класс материалов, сочетающий биосовместимость крахмальной основы и управляемую топологию макромолекул. Методы «grafting-from» и «grafting-to» позволяют точно формировать боковые цепи, обеспечивая тонкую настройку механизмов взаимодействия гребнеобразного сополимера с билипидной мембраной поверхностного аппарата живой клетки (рис. 1) [1]. Это открывает новые возможности синтеза систем внутриклеточной доставки самых разнообразных физиологически активных веществ, включая матричные РНК для использования в индивидуальной генной терапии, которой несомненно принадлежит будущее фармакологии. Интенсивное развитие масс-спектропии с матрично-активированной лазерной десорбцией–ионизацией и время пролетным детектированием (МАЛДИ-ТОФ масс-спектропии) позволило разработать недоступные ранее уникальные методы анализа полидисперсных полимеров. В частности, удалось найти условия изучения химического строения гребнеобразных сополимеров, содержащих привитые боковые цепи различной химической природы. Полученная информация перевернула наше представление о химическом строении некоторых промышленных хорошо известных полимеров. Например, оказалось, что гидрокси-

этилкрахмал (ГЭК), используемый в пищевой и фармацевтической промышленности, не является продуктом монооксиэтилирования ангидроглюкозных звеньев, а представляет собой привитой гребнеобразный сополимер крахмала и полиоксиэтилена [2]. Его получают оксиэтилированием щелочного крахмала газообразной окисью этилена при повышенном давлении в соответствии с рисунком 2 [3].

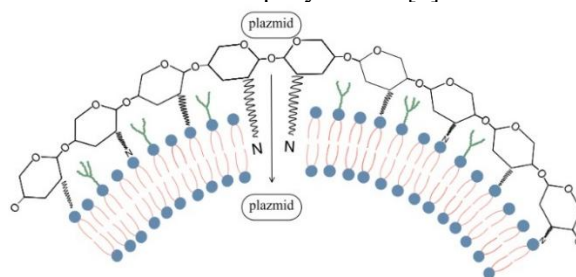


Рис. 1. Взаимодействие гребнеобразного сополимера с билипидной мембраной клетки.

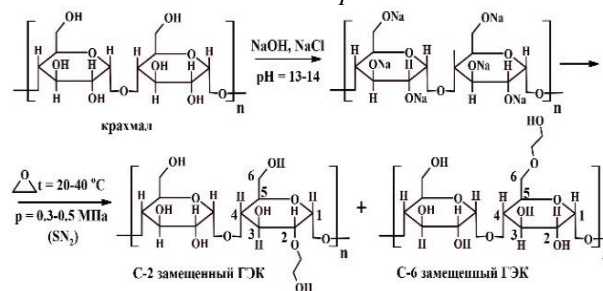


Рис. 2. Получение гидроксиэтилкрахмала.
Экспериментальная часть

В недавних работах были синтезированы гребнеобразные сополимеры декстрана и поли(этил-2-циаонакрилата) [4], которые обладают способностью взаимодействовать с клеточной мембраной. Такие сополимеры - агенты трансфекции, содержащие нуклеофильный азот в боковой цепи, способны транспортировать через мембрану самые разнообразные химические соединения, включая матричное РНК, минуя механизмы фаго- и пиноцитоза. Гребнеобразное химическое строение гидроксипропила крахмала подтверждали расчетами МАЛДИ-ТОФ масс-спектров (рис. 3-5).

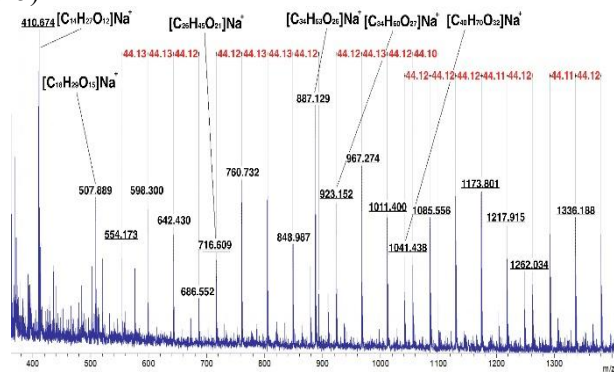


Рис. 3. Область средних масс МАЛДИ ТОФ масс-спектра гидроксиэтилкрахмала $\gamma_{03}=0,5$.

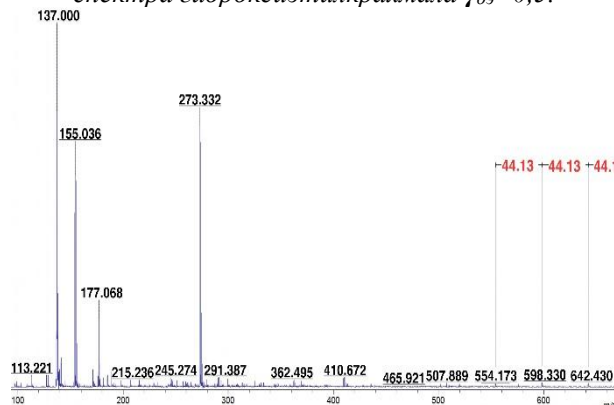


Рис. 4. Область малых масс МАЛДИ ТОФ масс-спектра гидроксиэтилкрахмала $\gamma_{03}=0,5$.

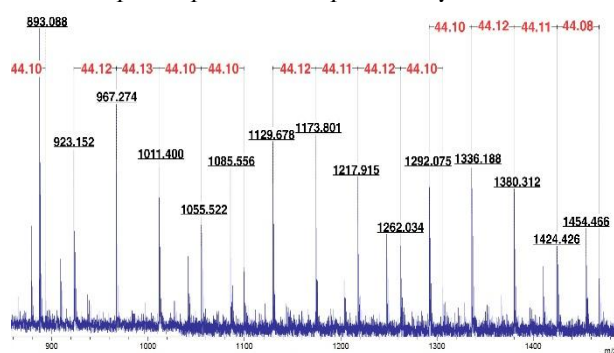


Рис. 5. Область больших масс МАЛДИ ТОФ масс-спектра гидроксиэтилкрахмала $\gamma_{03}=0,5$.

Наличие длинных азотсодержащих боковых цепей позволяет полимеру взаимодействовать с плазмалеммой клетки через слой антенных полисахаридов, покрывающих билипидную мембрану [5]. Это один из подходов снижения общей цитотоксичности полика-

тионных агентов трансфекции. ГЭК не содержит нуклеофильных фрагментов в привитых цепях, поэтому является физиологически инертным.

Настоящая работа посвящена химической модификации гребнеобразного сополимера окиси этилена с крахмалом путем прививки к нему по технологии «grafting-to» поли(алкил-2-цианоакрилатных) цепей, содержащих в своей структуре нуклеофильные атомы азота нитрильных групп. Наличие двух привитых цепей разной химической природы позволяет регулировать свойства агента трансфекции, изменяя соотношения инертных и катионных цепей в полимере.

Синтез тройного гребнеобразного полимера проводили путем анионной полимеризации этил-2-цианоакрилата в кислой водной среде инициированной гидроксильными группами крахмала, который используется в качестве слабых нуклеофильных инициаторов анионной полимеризации активированной двойной связью цианоакрилата с образованием тройного гребнеобразного сополимера, имеющего основную полисахаридную цепь с двумя привитыми боковыми цепями разной химической природы: полиоксипропиленовыми и поли-2-цианоакрилатными гомополимерами (рис. 6) [6].

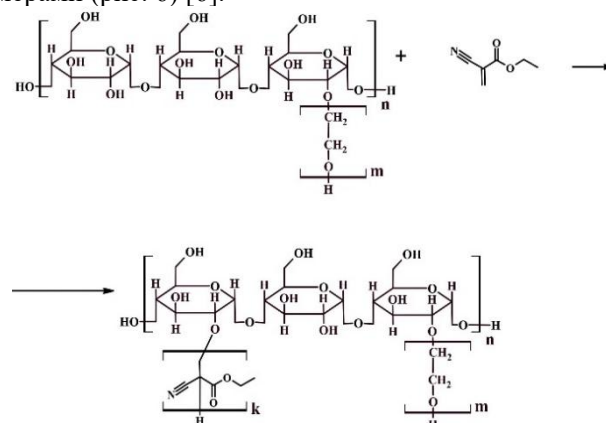


Рис. 6. Синтез получения гребнеобразного сополимера.

Химическое строение продуктов реакции подтверждали с использованием ЯМР-спектроскопии, ИК-спектроскопии, а также данных МАЛДИ-ТОФ спектрометрии. Для уточнения и интерпретации полученных данных использовали МАЛДИ-ТОФ масс-спектры гомополимеров поли-2-цианоакрилата и полиоксипропилена, полученных в водной среде и содержащие кольцевые гидроксильные группы на проксимальном конце макромолекулы и терминирующий протон на дистальном конце. Фрагментацию полисахаридной цепи в условиях МАЛДИ изучали с использованием крахмала в качестве модели. Количественное содержание привитых поли-2-цианоакрилатных (ПЦА) фрагментов определяли по элементному анализу содержания азота в сополимере с использованием линейной калибровочной зависимости. Оно составило от 24,3968 до 30 весовых процентов ПЦА цепей.

Заключение

В работе синтезирован первый представитель из семейства тройных гребнеобразных сополимеров, содержащих три типа макромолекул разной химической природы. Полимер содержит основную полисахаридную цепь с $M_w = 130$ кДа и привитые олигомерные цепи окиси этилена с $M_w = 44$ Да и полиэтил-2-цианоакрилата с неизвестной M_w , предположительно, содержащей до 10-12 повторяющихся звеньев. К сожалению, дифференциация монозамещенных фрагментов от гребнеобразных структур исключительно на основании их молекулярной массы и количественная оценка содержания звеньев всех типов в скелетной полисахаридной цепи оказываются неосуществимыми [7].

Список литературы

1. Paleos C.M., Sideratou Z., Tsiourvas D. Drug delivery systems based on hydroxyethyl starch // *Bioconjugate Chemistry*. 2017. Vol. 28. № 7. P. 1611–1624.
2. Luss, A., Kushnerev, K., Vlaskina, E., Vanyushenkova, A., Mezhev, Y. O., Krivoborodov, E., ... & Dyatlov, V. (2023). Gel Based on Hydroxyethyl Starch with Immobilized Amikacin for Coating of Bone

Matrices in Experimental Osteomyelitis Treatment. *Biomacromolecules*, 24(12), 5666-5677.

3. Chandra K., Dutta S., Kolya H., Kang C.-W. Structural aspect of hydroxyethyl-starch-anticancer-drug-conjugates as state-of-the-art drug carriers / *Scientia Pharmaceutica*. 2023. Vol. 91. № 3. P. 1-26.

4. Dyatlov V., Seregina T., Derevin E. et al. First comb-like copolymer of poly(ethyl-2-cyanoacrylate) grafted as a side-chain to macromolecule of polysaccharide / *Mendeleev Communications*. 2024. Vol. 34. № 6. P. 881-883.

5. Li, X., Zhang, Y., Wang, H., et al. (2021). Design of cationic polymers with long nitrogen-containing side chains for enhanced gene delivery and reduced cytotoxicity. *Biomaterials Science*, 9(5), 1234–1245.

6. Chen L., Sun J., Liu Z., et al. One-pot anionic polymerization of ethyl 2-cyanoacrylate in aqueous acidic media initiated by starch: Synthesis of triple comb polymers. *Polymer Chemistry*. 2021;12(28):4801–4810.

7. Wang, Z., Zhang, Q., Shen, H., Yang, P., & Zhou, X. (2021). Optimized MALDI-TOF MS strategy for characterizing polymers. *Frontiers in Chemistry*, 9, 698297.

УДК 347.771

Дорофеева Р.А., Тузова С.Ю.

Основные ошибки в формуле изобретения при патентовании полимерных композиций

Дорофеева Регина Альбертовна – государственный эксперт по интеллектуальной собственности 2 категории;
 Тузова Светлана Юрьевна – к.х.н., заместитель начальника Центра содействия опережающим технологиям;
 svetlana.tuzova@rupto.ru.

ФГБУ «Федеральный институт промышленной собственности» (ФИПС),
 Россия, Москва, 125993, Бережковская наб., д. 30, корп. 1.

Проанализированы заявки на патент в области полимерных композиций, поданные в Патентное ведомство за последние 5 лет. Систематизированы и представлены основные ошибки заявителей как препятствующие выдаче патента, так и сужающие права патентообладателя. На реальном примере представлены рекомендации по составлению формулы изобретения на полимерную композицию, что позволит снизить количество запросов экспертизы, свести к минимуму ошибки, препятствующие выдаче патента и расширить объем правовой охраны изобретения.

Ключевые слова: полимерная композиция, патент, патентование.

Main errors in claims when patenting polymer compositions

Dorofeeva R.A., Tuzova S.Yu.

Federal Institute of Industrial Property, Moscow, Russian Federation

Patent applications in the field of polymer compositions received by the Patent Office over the last 5 years have been analyzed. The main mistakes of applicants, both preventing the granting of a patent and narrowing the rights of the patentee, are systematized and presented. On a real example the recommendations on drawing up the claims for polymer composition are presented, which will allow to reduce the number of examination requests, minimize the errors preventing the patent grant and expand the scope of legal protection of the invention.

Keywords: polymer composition, patent, patenting.

На сегодняшний день охрана прав на интеллектуальную собственность в области полимерных композиций является одной из самых востребованных.

Патентуются различные качественные и количественные составы, технологии получения, формы выпуска продукции (например, в виде порошка, гранул или жидкости и т.д.), специфика использования продуктов в различных областях промышленности.

Экспертами патентного ведомства были проанализированы заявки по указанному направлению, поступившие в Патентное ведомство за последние 5 лет (более 830 заявок). Целью нашего исследования была систематизация типичных ошибок с целью помощи заявителям в составлении заявок на изобретение в области полимерных композиций, которые препятствуют выдаче патента. Было выявлено, что основные ошибки касаются формулы изобретения, которая в конечном счете и определяет объем прав патентообладателя. В связи с этим, сфокусировавшись на формуле изобретения, можно подразделить основные ошибки заявителей по следующим категориям:

- глобальные ошибки, препятствующие выдаче патента на изобретение;
- уязвимости формулы изобретения, приводящие к сужению объема правовой охраны (границ прав правообладателя).

Для лучшего понимания сути выявленных ошибок разберем их на приведенной ниже формуле изобретения:

«Полимерная композиция, с улучшенным значением показателя текучести расплава ПТР 15-20 г/10 мин. При этом полимерная композиция содержит ненасыщенные полиэфирные смолы УФ-излучения CAS № 60565-88-0 и тепловой инициатор tert-butyl-2-

ethylperoxyhexanoate при соотношении 3:2, компенсатор усадки 10 %, раствор поливинилацетата, армирующий наполнитель высокого качества, полые стеклянные микросферы с размером 10 мкм, наполнитель технический углерод, загуститель (оксид или гидрооксид магния) при следующем соотношении, мас.%.» (таблица 1).

Таблица 1. Состав композиции

Вещество	Содержание, мас.%
НПС или смесь НПС и НВС	22
БНКС 28 АН	20
ультрафиолетовый инициатор и тепловой инициатор	1
компенсатор усадки	9
армирующий наполнитель	30
полые стеклянные микросферы	7
технический углерод	50
загуститель	1

Основными глобальными ошибками при составлении формулы изобретения являются:

- формула изобретения состоит из двух предложений, в то время как должна формулироваться одним предложением. В случае если необходимо привести большое количество информации, возможно разделить части предложения запятой, точкой с запятой или тире;

- содержатся негостированные признаки при описании компонента («с высоким качеством») - не ясно, какое именно качество принято за «высокое»;

- в формуле изобретения не допускается использование скобок («(оксид или гидроксид магния)»), кроме случаев указания аббревиатуры или синонимов, поскольку эксперту не ясно, дан ли признак, указанный в скобках к сведению, и не должен учитываться при проведении экспертизы или же признак является обязательной частью формулы изобретения;

- отсутствует единство терминологии - компонент «поглотитель УФ-излучения» указан также как «ультрафиолетовый инициатор»;

- характеристика вещества заменена отсылкой к описанию его в источнике информации (качественный состав поглотителя УФ-излучения указан в виде «CAS № 60565-88-0»);

- содержится наименование вещества на иностранном языке («tert-butyl 2-ethylperoxyhexanoate»);

- отсутствует суммарное равенство всех компонентов в композиции, которое в данной формуле изобретения должна быть 100 % по массе;

- отсутствует указание для чего применяется полимерная композиция (например, защита от коррозии металлов);

- содержатся признаки, характеризующие технический результат (признак «с улучшенным значением ПТР 15-20 г/10 мин» относится к техническому результату, поскольку, если смешать все указанные компоненты в указанных количествах, композиция будет характеризоваться именно значением ПТР 15-20 г/мин). В связи с этим предпочтительно не указывать данный признак в формуле изобретения, но оставить его в описании изобретения (в случае, если это необходимо для демонстрации определенных свойств композиции);

- отсутствует указание, какая именно процентная концентрация раствора поливинилацетата имеется в виду (мас. % или об. %);

- отсутствует указание, какое именно соотношение компонентов («3:2») имеется ввиду (например, массовое или объемное соотношение);

- отсутствует расшифровка условных обозначений «НПС» и «НВС».

Основные выявленные *уязвимости* формулы изобретения, приводящие к сужению объема правовой охраны (границ прав правообладателя):

- не следует указывать конкретные марки соединений (например, вместо БНКС 28 АН, предпочтительно указать бутадиен-нитрильный каучук);

- не следует указывать количественный состав единичным значением, предпочтительно указать в виде диапазона (например, 21-30 мас. %);

- не следует указывать загрузку компонентов единичным значением, предпочтительно указать в виде максимального диапазона (например, для компенсатора усадки указать не значение «9», а диапазон «7,5-10»);

- не следует указывать размер частиц конкретными значениями, предпочтительно указать в виде максимального диапазона (например, 10-16 мкм);

- не следует указывать признаки изобретения только одной частной формой, предпочтительно, указать альтернативные варианты (например, если в качестве наполнителя возможно использовать не только технический углерод, но и, например, мел или белую сажу и т.п., следует перечислить их в формуле изобретения)

- не следует указывать однозвенную формулу изобретения, предпочтительно частные случаи изобретения указать в зависимых пунктах в виде многозвенной формулы.

Более подробно с типичными ошибками заявителей при составлении заявки на патент в области полимерных материалов можно ознакомиться в статье [1].

С учетом вышеобозначенных ошибок приведенную формулу изобретения можно было бы скорректировать следующим образом:

«Полимерная композиция для защиты от коррозии металлов, содержащая ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) или смесь ненасыщенных полиэфирных и винилэфирных смол (НВС), бутадиен-нитрильный каучук, поглотитель УФ-излучения - бис(4-метилфенил)иодоний гексафторфосфат и тепловой инициатор - трет-бутил-2-этилпероксигексаноат при массовом соотношении 3:2, компенсатор усадки 10 мас. %, раствор поливинилацетата, армирующий наполнитель, полые стеклянные микросферы с размером 10-16 мкм, наполнитель - технический углерод или мел, или белая сажа, загуститель - оксид или гидроксид магния, при следующем соотношении, мас.%. (таблица 2).

Таблица 2. Состав композиции

Вещество	Содержание, мас. %
НПС или смесь НПС и НВС	7-22
БНКС 28 АН	11-20
поглотитель УФ-излучения и тепловой инициатор	1-5
компенсатор усадки	7,5-10
армирующий наполнитель	11-30
полые стеклянные микросферы	3-7
технический углерод	20-50
загуститель	10-5

Следует также обратить внимание на структуру составления формулы изобретения, т.е. последовательность описания продукта в формуле (рис. 1).



Рис. 1. Структура составления формулы изобретения.

Следует также обратить внимание, что при патентовании *способа получения* композиции совместно с ее составом (при составлении формулы изобретения с одним независимым пунктом) согласно Ст. 1358 п.2, пп 2 ГК РФ:

- охраняется способ (технология) получения композиции со всеми описываемыми режимами (температура, давление, временные диапазоны, устройства для получения и т.д.);

- косвенно охраняется состав композиции, полученный запатентованным способом;

- не охраняются входящие в состав исходные компоненты и состав композиции, полученной иным (не запатентованным) способом.

Вместе с тем следует помнить, что разработка, как правило, состоит не из одного объекта охраны, а из нескольких. В большинстве случаев разработчики ограничиваются патентованием только одного ключевого объекта, забывая о необходимости охраны периферийных продуктов и субтехнологий. Так, например, патентуя собственно состав и способ получения полимерной композиции, забывают запатентовать видоизмененный ими узел оборудования для ее получения или направления применения данной композиции и т.п.

Более подробно с построением стратегии патентования можно ознакомиться в монографии [2] и статьях [3-7].

Важно помнить, что формула изобретения определяет объем правовой охраны (границы прав правообладателя), которую предоставляет патент на изобретение.

Таким образом, правильное составление формулы изобретения на полимерную композицию в будущем поможет избежать ряд проблем, связанных как с патентованием изобретения, так и с дальнейшим использованием патента:

- снизить количество запросов экспертизы,
- свести к минимуму ошибки, препятствующие выдаче патента,
- расширить объем правовой охраны изобретения.

Список литературы

1. Тузова С.Ю., Полякова А.А., Ключкова Е.О. Патенты как показатель устойчивости отечественной продукции на российском рынке на примере ретиспергируемых полимерных порошков / Пластические массы. 2024. № 3. С. 45-49.

2. Эриванцева Т.Н. Патентная стратегия или как сделать так, чтобы интеллектуальная собственность работала. М.: Планета, 2021. 136 с.

3. Токарев Б.Е. Маркетинг инновационно-технологических стартапов / Б.Е. Токарев. – М.: Магистр: ИНФРА М, 2018. 264. С. 5.

4. Токарев Р.Б. Подходы к разработке маркетинговых стратегий управления патентными портфолио / Вестник Университета (Государственный университет управления). 2017. № 7-8. С. 28-33.

5. Токарев Р.Б. Сравнительный анализ стратегий патентования и формирования портфелей патентов на стадиях жизненного цикла компании / Вестник Евразийской науки. 2018. Т.10. №3. С.1-7.

6. Соколов Д.Ю. Вопросы патентования / Нано-индустрия. 2014. Т.8. № 54. С.66-77.

7. Лихачев В.А. Мировой рынок объектов интеллектуальной собственности на современном этапе / Российский внешнеэкономический вестник. 2014. №8. С.89-103.

УДК 667.6

Елизова О.С., Федякова Н.В., Нестерова А.Г.

Лакокрасочный материал для эпоксидных напольных покрытий

Елизова Олеся Сергеевна – студентка бакалавриата 4-го курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

Нестерова Алевтина Германовна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

Рассмотрены технологические аспекты получения декоративных чипсов (флоков) для эпоксидных напольных покрытий на основе перхлорвиниловой смолы, ацетона и пигментов различного цвета и разной химической природы. Исследовано влияние состава лакокрасочного материала на физико-механические и декоративные свойства чипсов. Установлено, что предложенная лакокрасочная система обеспечивает повышенную устойчивость к механическим воздействиям по сравнению с водно-дисперсионными аналогами. Выявлена перспективность предложенной рецептуры для создания долговечных напольных покрытий.

Ключевые слова: эпоксидные покрытия, декоративные чипсы, флоки.

Coating material for epoxy floor coverings

Elizova O.S., Fedyakova N.V., Nesterova A.G.

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

The technological aspects of obtaining decorative chips (flocks) for epoxy floor coverings based on perchlorovinyl resin, acetone and pigments of various colors and different chemical nature are considered. The effect of the composition of the paint and varnish material on the physical-mechanical and decorative properties of chips is investigated. It has been established that the proposed paint and varnish system provides increased resistance to mechanical influences in comparison with water-dispersion analogues. The prospects of the proposed formulation for creating durable floor coverings are revealed.

Keywords: epoxy coatings, decorative chips, flocks.

Введение

Современные архитектурные и дизайнерские решения предъявляют все более высокие требования к функциональности и эстетике напольных покрытий. Особое место в этой области занимают эпоксидные системы, которые одновременно сочетают в себе высокую износостойкость, химическую устойчивость и всевозможные декоративные решения. Одним из основных элементов, определяющим привлекательность таких покрытий, являются декоративные чипсы, которые создают не только уникальные цветовые и фактурные эффекты, но и могут повышать физико-механические свойства покрытия [1].

Традиционные технологии производства флоков основаны на использовании водно-дисперсионных систем с акриловыми связующими. Несмотря на экологическую безопасность и технологическую простоту производства подобных чипсов, они обладают множеством существенных недостатков: ограниченной химстойкостью (склонность к набуханию и частичному растворению при непосредственном контакте с органическими растворителями), недостаточной сочетаемостью с эпоксидными системами, а также длительное время формирования покрытия и зависимость от условий сушки [2-4].

Учитывая вышеперечисленные недостатки водно-дисперсионных флоков, особый интерес представляет разработка принципиально нового класса декоративных чипсов на основе органорастворимых полимеров. В данной работе предложена рецептура на основе

перхлорвиниловой смолы (ПСХ-ЛС), представляющей собой химстойкий термопластичный полимер. В качестве растворителя используется ацетон, являющийся носителем лакокрасочной среды, быстро испаряющимся на стадии формирования пигментной системы, обеспечивая декоративный эффект [5].

Особого внимания заслуживает технологический аспект производства декоративных элементов. Современные исследования подтверждают, что использование ацетона в качестве растворителя позволяет достичь хорошей однородности распределения пигментов при высокой константе наполнения (коэффициент вариации менее 2,5%) в течение всего технологического цикла, а также повышает экологический индекс [6-7]. Это особенно важно для создания чипсов с заданными декоративными свойствами, где равномерность распределения цветовых компонентов является критическим параметром.

С практической точки зрения, процесс производства чипсов с использованием ПСХ-ЛС отличается высокой производительностью и эффективностью [8]. Полный технологический цикл занимает 2-2,5 часа, включая стадии удаления растворителя и формирования непосредственно готовых флоков.

Особенностью разработанных чипсов является их гидрофобность, обеспечивающая нерастворимость и отсутствие набухания в водных средах, а также отсутствие деформации при нанесении на неотвержденное напольное покрытие в отличие от традиционных

водно-дисперсионных аналогов. Это свойство открывает новые перспективы для создания напольных покрытий с высокой долговечностью и устойчивостью к воздействию жидких неорганических сред.

Актуальность исследования подчеркивается растущим спросом на специализированные напольные покрытия для промышленных объектов, а также для коммерческих помещений с высокой нагрузкой, где требования к химической и механической стойкости материалов особенно значимы [9]. Представленные в работе результаты подтверждают не только возможность преодоления технологических ограничений традиционных систем, но и создание принципиально новых функциональных назначений декоративных покрытий.

Практическая значимость работы заключается в установлении соотношения между химическим составом связующего, условиями формирования чипсов и их конечными эксплуатационными характеристиками. Основная цель исследования – разработка нового состава чипсов и оценка его влияния на свойства сформированных эпоксидных напольных покрытий (ЭНП).

Экспериментальная часть

Перед разработкой рецептурного состава и составлением материального баланса были определены маслосмолности исследуемых пигментов. На основании полученных данных были рассчитаны теоретические рецептуры для каждого из пигментов с высокой константой наполнения ($K_n = 100$), обеспечивающей необходимую хрупкость в сформированных покрытиях для получения флоков. На основании проведенных расчетов в лабораторных условиях были изготовлены опытные образцы лакокрасочных материалов для чипсов, в которых было использовано следующее сырьё: перхлорвиниловая смола с содержанием хлора 63-65%, ацетон (ГОСТ 2768-84), диоксид титана марки TiOx-280 (рутильная модификация), черный железоксидный пигмент (Китай), фталоцианиновый синий пигмент (β-модификация, Индия).

Лакокрасочные материалы были изготовлены по следующей методике: в диссоolver, оснащенный дискозубчатой мешалкой, последовательно загружали смолу ПСХ-ЛС, а затем ацетон в качестве растворителя. Предварительное смешивание проводили при температуре 30 ± 1 °С в течение 15 минут при скорости вращения мешалки 800 об/мин. После достижения однородности базового состава в систему вводили пигментную часть композиции, представляющую собой органические и неорганические пигменты с заданными оптико-физическими характеристиками. Для обеспечения эффективного диспергирования твердой фазы в рабочую зону загружали стеклянный бисер сферической формы диаметром 1,8-2 мм. Процесс диспергирования проводили в течение 90 минут при скорости вращения мешалки 1300 об/мин. Для контроля качества диспергирования проводили периодический отбор проб с последующим определением цвета, степени перетира, массовой доли нелетучих ве-

ществ, а также измерением условной вязкости полученного лакокрасочного материала. Данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические показатели лакокрасочного материала для чипсов

Параметр	Белый ЛКМ	Черный ЛКМ	Синий ЛКМ
Цвет, оттенок не нормир.	белый	черный	синий
Степень перетира, мкм	45	50	50
МДНВ, %	47	43	45
Условная вязкость, с	120	125	130
Время высыхания до ст. 3, мин	15	15	8
Степень разбавления для нанесения пневматическим распылением	Не более 25	Не более 25	Не более 25

Формирование покрытий для флоков осуществляли в естественных условиях после нанесения на жесткозакрепленную полиэтилентерефталатную пленку в течение суток. Оптимальная толщина получаемых чипсов составляет около 100 мкм, что соответствует водно-дисперсионному аналогу.

Для получения более детальных данных о физико-механических свойствах исследуемых флоков было проведено измерение твердости лакокрасочного покрытия. В качестве объекта исследования была использована исходная смола ПСХ-ЛС, растворенная в бутилацетате с концентрацией 20 массовых процентов. Полученный раствор был нанесен методом пневматического распыления на предварительно подготовленные стеклянные пластинки, после чего образцы были выдержаны 30 минут при естественных условиях, а далее были высушены при 70 °С в течение 30 минут. Определение твердости покрытия проводилось с помощью маятникового прибора типа ТМЛ в соответствии с общепринятой методикой. В результате серии измерений было установлено, что среднее значение твердости сформированного покрытия составляет 0,53 (в условных единицах прибора). Данный показатель находится в оптимальном диапазоне (0,3-0,6), характерном для износостойких систем, и указывает на достаточную жесткость, обеспечивающую сопротивление абразивному воздействию, а также на необходимую хрупкость, способствующую формированию декоративных флоков.

Для определения пригодности нанесения полученных чипсов на невысохшие эпоксидные напольные покрытия были определены их следующие характеристики: время высыхания до степени 5, блеск, толщина, эластичность (способность к саморастрескиванию), водостойкость и устойчивость к раствору моющего средства, сочетаемость с эпоксидными напольными покрытиями и плотность полученной пленки. Для определения данных параметров использовались методики из соответствующих ГОСТов, принятые в лакокрасочной промышленности. Полученные данные были занесены в таблицу 2.

Таблица 2. Характеристики чипсов для
эпоксидных напольных покрытий

Параметр	Методика испытания (ГОСТ)	Белые чипсы	Черные чипсы	Синие чипсы	Оптимальное значение
Время высуш. до ст. 5, мин	19007-2023	90	120	60	180 (максимум)
Блеск, %	31975-2017	35	30	60	Не нормируется
Толщина, мкм	31993-2013	95	100	90	90-100
Эластичность	6806-2024	Полное	Полное	Полное	Полное саморастрескивание
Водостойкость	33352-2015	Высокая	Высокая	Высокая	Полная устойчивость
Сочетаемость с ЭНП	29318-92	Хорошая	Хорошая	Хорошая	Хорошая
Плотность пленки, г/см ³	8784-75	1,587	0,836	0,159	Не нормируется

Полученные экспериментальные данные показывают, что разработанные лакокрасочные материалы для перхлорвиниловых чипсов полностью удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемых к материалам для эпоксидных напольных покрытий. Кроме того, они обладают хорошими декоративными свойствами и соответствуют экологическим стандартам, что также является важными аспектами.

Заключение

Разработанный лакокрасочный материал показал значительные преимущества перед традиционными водно-дисперсионными аналогами. Полученные чипсы обладают высокой механической стойкостью, требуемыми декоративными свойствами и хорошей сочетаемостью с эпоксидными покрытиями. Установлено, что замена водно-дисперсионной среды на ацетон позволяет сократить время формирования чипсов в 3 раза, что в значительной степени упрощает процесс их создания. Полученные результаты имеют важное значение для промышленного применения, особенно в условиях повышенных эксплуатационных требований. Их использование позволяет снизить затраты на обслуживание напольных покрытий за счет повышенной износостойкости. Дальнейшие исследования могут быть направлены на оптимизацию рецептуры для других цветов или специальных эффектов, а также на изучение долговременной стабильности покрытий.

Список литературы

1. Гаврилов А.М., Гаврилова М.Ю. Современные отделочные материалы в архитектуре и дизайне: учебно-методическое пособие; авт.-сост.: А.М. Гаврилов, М.Ю. Гаврилова. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2021. – 115 с. – ISBN 978-5-89896-760-4.

2. Толмачев И.А., Петренко Н.А. Водно-дисперсионные краски (с рецептурами). – М.: Пейт-Медиа, 2011. – 106 с.

3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с., ил. ISBN 978-5-93808-160-4.

4. Толмачев И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках: краткое руководство для инженеров-технологов. М.: Пейт-Медиа, 2012. – 104 с.

5. Сорокин М.Ф. и др. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. М.Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л.Г. Шодэ. – М.: Химия. 1989. – 480 с. ISBN 5-7245-0242-9.

6. Быков А.Н. Исследование растворов перхлорвиниловой смолы: Автореферат дис., представл. на соискание учен. степ. канд. техн. наук / М-во высш. образования СССР. Иван. хим.-технол. ин-т. – Иваново: [б. и.], 1952. – 13 с.

7. Вшивков С. А. Полимерные композиционные материалы : учебное пособие / С. А. Вшивков, И. С. Тюкова, Е. В. Русинова ; под общ. ред. С. А. Вшивкова ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Уральский федеральный университет. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. – 230 с. – ISBN 978-5-7996-3436-0.

8. Скороходов О.В. Высоконаполненные полимерные композиции: учебное пособие / О.В. Скороходов. – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – 256 с. – ISBN 978-5-321-04567-2.

9. Козлова М.П. Декоративные напольные покрытия: технологии и материалы: учебное пособие / М.П. Козлова. – Казань: КГАСУ, 2022. – 184 с. – ISBN 978-5-432-78901-2.

УДК 541.64:547.128'1

Канунникова А.В., Бредов Н.С., Горелова П.В.

Влияние условий процесса гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на стабильность образующихся олигометилсилсесквиоксанов

Канунникова Алёна Владимировна – студентка 4 курса кафедры химической технологии пластических масс; kanunnikovaalenavlad@gmail.com.

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

Горелова Полина Владимировна – магистрантка 2 курса кафедры химической технологии пластических масс; gorelowapolina@yandex.ru.

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

*Гидролитической поликонденсацией метилтрихлорсилана в смеси толуол:тетрагидрофуран получены олигометилсилсесквиоксаны, стабильные при хранении в течение 7 – 150 дней в зависимости от условий проведения процесса. Показано влияние условий процесса гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана (продолжительность синтеза, время смешивания) на содержание структурных звеньев (по данным ЯМР ^{29}Si спектроскопии) образующихся олигометилсилсесквиоксанов. Полученные олигомеры могут быть использованы в качестве связующих полимерных композиционных материалов с термостойкостью выше 500 °С.**Ключевые слова: метилтрихлорсилан, олигометилсилсесквиоксаны, гидролитическая поликонденсация.***Effect of conditions of the hydrolytic polycondensation of methyltrichlorosilane on the stability of the formed oligomethylsilsequioxane**

Kanunnikova A.V., Bredov N.S., Gorelova P.V.

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

*Hydrolytic polycondensation of methyl trichlorosilane in a mixture of toluene and tetrahydrofuran yielded oligomethylsilsequioxanes which are stable during storage for 7–150 days, depending on the process conditions. The influence of the conditions of the hydrolytic polycondensation of methyl trichlorosilane (synthesis duration, mixing time) on the content of structural units (according to ^{29}Si NMR spectroscopy data) of the resulting oligomethylsilsequioxanes was demonstrated. The resulting oligomers can be used as binders in polymer composite materials with a heat resistance of over 500 °C.**Keywords: methyl trichlorosilane, oligomethylsilsequioxanes, hydrolytic polycondensation***Введение**

Практическая значимость олигоорганосилсесквиоксанов (ОССО), в частности олигометилсилсесквиоксана (ОМССО), находится на приоритетном уровне данных соединений по применению. Высокая термическая стабильность, химическая инертность, устойчивость к воздействию влаги, а также хорошие диэлектрические свойства позволяют использовать данные соединения в качестве связующих полимерных композиционных материалов (ПКМ) с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Растворимые ОМССО находят применение в качестве органо-неорганических наполнителей полиметилметакрилата для модификации полимерных композитов [1]. Также их толуольно-ацетоновые растворы используют при изготовлении композиционных материалов на основе полых керамических микросфер [2]. Полиэдрические ОССО с привитыми цепями поли(L-молочной кислоты) применяют в медицине в качестве биосовместимых, термически стабильных композитов с высокими механическими характеристиками [3].

ОССО могут быть получены в процессах гидролитической (со)поликонденсации органохлор-, органоалкокси-, органоацилосиланов. В случае использования в качестве исходных реагентов органоалкоксиланов могут быть осуществлены процессы ацидогидролитической поликонденсации [4] или гидролитической поликонденсации (ГПК) в ак-

тивной среде карбоновой кислоты. Тем не менее образование стабильных продуктов с одним метильным заместителем у атома кремния упоминается в работах, описывающих главным образом ГПК метилтрихлорсилана (МТХС).

Природа заместителя у атома кремния и его объем оказывают существенное влияние на строение продуктов в процессах ГПК органоалкокси- и органохлорсиланов. В случае сравнительно небольшого объема органического заместителя (метильных, этильных и др.) у атомов кремния в трифункциональных силанах в процессе их ГПК, как правило, образуются разветвленные или сшитые трехмерные продукты [5]. Поэтому разработка метода синтеза стабильных и растворимых (несшитых) олигометилсилсесквиоксанов является актуальной задачей и имеет большое практическое значение.

В связи с тем, что влияние таких факторов как продолжительность синтеза, время смешивания и наличие добавочного мономера в процессе ГПК МТХС до настоящего времени недостаточно изучено, в данной работе было осуществлено исследование их роли в формировании химической структуры и стабильности олигометилсилсесквиоксана.

Экспериментальная часть

Процесс гидролитической поликонденсации осуществлялся на установке, состоящей из трехгорлой колбы, снабженной обратным холодильником, магнитной мешалкой, ледяной баней и двух присоединенных к ней капельных воронок.

В капельную воронку последовательно загружали метилтрихлорсилан (3,000 г, 0,0201 моль), толуол (4,1052 г, 0,0446 моль) и тетрагидрофуран (2,8944 г, 0,0401 моль) при комнатной температуре. Раствор, состоящий из воды (0,7233 г, 0,0401 моль) и тетрагидрофурана (9,4069 г, 0,1305 моль) помещали в другую капельную воронку. Смесь веществ сливали одновременно и выдерживали реакционную массу в течение часа. Полученную реакционную массу переносили в делительную воронку и приливали 30 мл хлороформа. С целью удаления остаточного количества соляной кислоты образовавшийся продукт промывали последовательно по два раза дистиллированной водой, содой и дистиллированной водой соответственно. Нижний органический слой осушали в течение недели над безводным сульфатом натрия. После фильтрования и отгонки растворителя получали смолообразный продукт (1,4775 г).

Для анализа влияния времени продолжительности процесса на структуру и стабильность продукта синтез проводили аналогично, длительность синтеза увеличивали до 2 часов. Для анализа влияния времени смешивания изменяли скорость подачи реагентов из капельных воронок, в зависимости от объема смеси веществ [6]. Сомономер винилтрихлорсилан (1,0804 г, 0,0067 моль) вводили непосредственно в раствор с метилтрихлорсиланом.

Результаты и их обсуждение

ГПК МТХС проводили в смеси толуол-тетрагидрофуран при температуре 5–15 °С по следующей схеме (рис. 1):

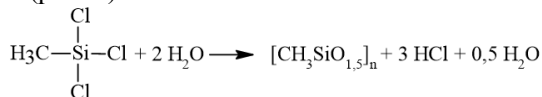


Рис. 1. Схема гидролитической поликонденсации МТХС.

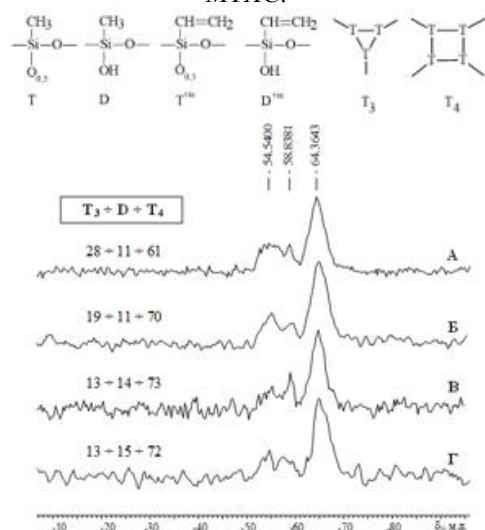


Рис. 2. ^{29}Si ЯМР спектры полученных продуктов А – в случае ГПК МТХС проводимой в течение 1 часа (смешение 10 мин + выдержка 50 мин), Б – в течение 1 часа (кратковременное смешение (7 с) + выдержка ~ 1 ч), В – в случае ГПК МТХС проводимой в течение 2 часов, Г – в течение 2 часов (кратковременное смешение (7 с) + выдержка ~ 2 ч).

Структуры полученных ОМССО были охарактеризованы с использованием метода ^{29}Si ЯМР – спектроскопии (рис. 2).

Исследование выполнено на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева. Для описания ЯМР спектров кремнийсодержащие фрагменты были обозначены следующим образом:

Сигналы в области $-51 \div -57,5$ м.д. соответствуют атомам кремния в напряженных структурах T_3 (рис. 1). В области $-58 \div 60,5$ м.д. наблюдаются сигналы, отвечающие фрагментам концевых звеньев, содержащих атомы кремния с гидроксильной группой CH_3SiOH – звено D. В области $-61 \div -70,5$ м.д. наблюдаются сигналы атомов кремния в ненапряженных звеньях T_4 . Соотношение структур $\text{T}_3 \div \text{D} \div \text{T}_4$ рассчитано по интегральным интенсивностям и приведено в процентах на рисунке 2.

При увеличении продолжительности синтеза до 2 часов, содержание неполностью конденсированных фрагментов D возрастает на 30%, что влечет за собой более низкую стабильность. Изменение времени контакта фаз практически не влияет на содержание фрагментов D, но оказывает влияние на распределение структурных звеньев в продукте. Так как напряженные структуры склонны к разрушению при нагревании, уменьшение их количества говорит о более стабильной системе и более равномерном протекании процессов гидролиза и поликонденсации.

На рисунке 3 представлен ^{29}Si ЯМР спектр продукта, полученного совместной гидролитической поликонденсацией МТХС с винилтрихлорсиланом в течение 1 часа.

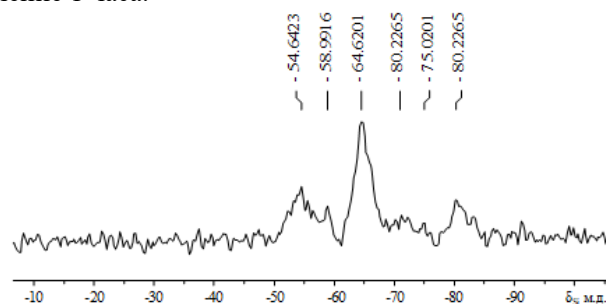


Рис. 3. ^{29}Si ЯМР спектр продукта, полученного совместной гидролитической поликонденсацией МТХС и винилтрихлорсилана при их мольном соотношении 3:1.

Сигналы, отвечающие фрагментам D, напряженных T_3 и ненапряженных T_4 структур с метильными заместителями у атомов кремния наблюдаются в тех же областях, что и на рисунке 1. Сигналы в области $-71 \div -73,5$ м.д. соответствуют напряженным структурам T_3^{vin} . В области $-74 \div -76,5$ м.д. присутствуют сигналы атомов кремния с одной гидроксильной группой $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OH})\text{O}$ (звено D^{vin}), в области $-77 \div -85$ м.д. – сигналы атомов кремния в ненапряженных звеньях T_4^{vin} . Мольное соотношение структур $\text{T}_3 \div \text{D} \div \text{T}_4$ составило $29 \div 20 \div 51$ %.

Продукт совместной ГПК в течение 2 часов во время синтеза подвергся гелеобразованию. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том,

что при введении добавки, содержание не полностью конденсированных фрагментов D больше на 80%, что влечет за собой более низкую стабильность ОМССО. Это связано с пространственными и электронными особенностями винильной группы, которая менее подвижна и более объемная, чем метильная. Ее конфигурация создает дополнительные барьеры, препятствующие сближению силанольных центров и формированию Si-O-Si каркаса.

Заключение

В работе показано влияние различных технологических параметров процесса ГПК МТХС на структуру образующихся олигометилсилсесквиоксанов и их стабильность. Содержание не полностью конденсированных звеньев MeSi(OH)O составляло 11–15%. Совместной ГПК МТХС с винилтрихлорсиланом получены продукты с суммарным содержанием MeSi(OH)O- и CH₂=CHSi(OH)O-звеньев 20%. Введение сомономера винилтрихлорсилана, увеличение продолжительности процесса гидролитической поликонденсации и увеличение времени контакта фаз не влекут за собой повышение стабильности образующихся олигометилсилсесквиоксанов.

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

Список литературы

1. Sato Y., Hayami R., Miyase Y., Ideno Y., Yamamoto K. et al. Preparation and properties of methyl- and cyclohexylsilsesquioxane oligomers as organic-inorganic fillers / Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2020. Vol. 95. P. 474-481.
2. Chukhlanov V.Yu., Selivanov O.G., Chukhlanova N.V., Sysoev E.P. Reduced-density sphero-plastics based on hollow ceramic microspheres and oligomethylsilsesquioxane / Glass and Ceramics. 2021. Vol. 77. P. 336-339.
3. Huang L., Tan J., Li W., Zhou L., Liu Z. et al. Functional polyhedral oligomeric silsesquioxane reinforced poly(lactic acid) nanocomposites for biomedical applications / Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2019. Vol. 90. P. 604-614.
4. Issa A.A., Luyt A.S. Kinetics of alkoxysilanes and organoalkoxysilanes polymerization: a review / Polymers. 2019. Vol. 11. Issue 3. 537 P.
5. Itoh M., Oka F., Suto M. et al. Characterization and some insights into the reaction chemistry of polymethylsilsesquioxane or methyl silicone resins / International Journal of Polymer Science. 2012. P. 1-17.
6. Pruvost P.A., Bourbon M.L., Vialle M. Process for preparing organosiloxanes. Patent US3489782. 13.01.1970. 9 p.

УДК 541.64:547.241

Клюенко М.А., Пашева Е.Ю., Тихонов Д.А., Биличенко Ю.В.

Катионная полимеризация гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена

Клюенко Мария Александровна – магистрант 1-го курса кафедры химической технологии пластических масс; mklyuenko@mail.ru.

Пашева Елизавета Юрьевна – магистрант 2-го курса кафедры химической технологии пластических масс;

Тихонов Дмитрий Андреевич – бакалавр 4-го курса кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

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

В данной работе была показана способность к полимеризации и сополимеризации аллильных фрагментов гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена, полученного полным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на 4-аллил-2-метоксифенол. Получены полимеры и сополимеры путем катионной полимеризации в присутствии кислотного катализатора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 4-аллил-2-метоксифенола и гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена, которые охарактеризованы при помощи метода вискозиметрии, метода ИК-спектроскопии и гель-золь анализа.

Ключевые слова: полиэвгенол, гексахлорциклотрифосфазен, гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен, катионная полимеризация, модификация.

Cationic polymerization of eugenol derivative of hexacyclotriphosphazene

Klyuenkov M.A., Pasheva E.Yu., Tikhonov D.A., Bilichenko Yu.V.

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

In this work, the ability to polymerize and copolymerize allylic fragments of hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy) was shown cyclotriphosphazene obtained by completely substitution chlorine atoms in hexachlorocyclotriphosphazene with 4-allyl-2-methoxyphenol. Polymers and copolymers were obtained by cationic polymerization in the presence of an acid catalyst $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 4-allyl-2-methoxyphenol and hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene, which were characterized using the method of viscometry, IR spectroscopy and gel-sol analysis.

Keywords: polyeugenol, hexachlorocyclotriphosphazene, hexakis(4-allyl-2-methoxyphenoxy)cyclotriphosphazene, cationic polymerization, modification.

Введение

В последние годы большое значение имеют исследования, направленные на получение полимеров из возобновляемых растительных источников. Это связано с ограниченностью существующих сырьевых ресурсов, которые в основном получают из нефти и продуктов ее разложения.

Одним из весьма популярных в промышленности соединений этого ряда является 4-аллил-2-метоксифенол (эвгенол) [1, 2], полимер которого используется для создания различных покрытий, упаковки пищевых продуктов, а мономеры фосфорсодержащих производных эвгенола могут быть использованы для получения различных термореактивных материалов и смол с улучшенной огнестойкостью [3].

Особый интерес среди фосфорорганических соединений вызывают фосфазены, в частности, функциональные арилоксициклотрифосфазены, синтезируемые как отдельные модифицирующие добавки к полимерным связующим для создания композиционных материалов с улучшенными свойствами. При этом модификация может быть двух типов: физическая и химическая [4]. В случае физической – модифицирующий фосфазен не содержит функциональных групп и играет роль наполнителя. В то время как при химической модификации, под действием различных факторов фосфазеновые участки встраиваются в структуру полимерного композиционного материала. Такие добавки за счет уникального строения фосфазенового кольца способствуют повышению показателей термостойкости и огнестойкости, а также улучшению

прочностных характеристик данных соединений [5–8].

Целью данной работы является исследование возможности использования арилоксициклофосфазенов с двойными связями в качестве мономеров и сомономеров, что позволит в результате полимеризации сразу получать соединение с встроенным фосфазеном. Такой подход может способствовать более равномерному распределению фосфазеновых фрагментов в матрице полимера и получению материалов с лучшими прочностными и термическими характеристиками.

В качестве арилоксициклофосфазена выбран гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазен (гексаэвгенольное производное фосфазена, ГЭФ), за счет доступности исходных компонентов и наличия аллильной группы, способной к полимеризации и сополимеризации. Такой модификатор перспективен для модификации винильных или аллильных соединений.

Экспериментальная часть

В настоящей работе были осуществлены модельные реакции катионной полимеризации 4-аллил-2-метоксифенола и катионной полимеризации гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена (ГЭФ), включающей в себя промежуточную стадию получения мономера на основе гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и 4-аллил-2-метоксифенола. Была также проведена реакция катионной сополимеризации 4-аллил-2-метоксифенола и гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена.

Эвгенол является недорогим и легкодоступным материалом, что делает его удобным реагентом для получения различных химических соединений. Исходным фосфазеном выбран ГХФ, так как его можно легко получить и очистить в лабораторных условиях. В качестве кислотного катализатора использовали эфират (диэтиловый) трифторида бора с концентрацией 46,5%.

Катионная полимеризация 4-аллил-2-метоксифенола. Эвгенол (5,8 г) помещали в трехгорлую колбу, затем добавляли диэтиловый эфир трифторида бора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в качестве катализатора порциями по 0,25 мл в течение 4 часов при перемешивании магнитной мешалкой при комнатной температуре. О протекании реакции можно судить по изменению цвета раствора на красный. После последнего добавления катализатора полимеризацию продолжали в течение 16 ч, после чего добавили 1 мл метанола для остановки реакции. Полученный продукт растворяли в хлороформе и помещали в делительную воронку, а затем многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального состояния. Органический слой перенесли в колбу Эрленмейера объемом 50 мл и добавили безводный Na_2SO_4 . Жидкость отделяли декантацией. После этого растворитель выпаривали в ротном испарителе, выход ~ 90 %.

Методом вискозиметрии с использованием вискозиметра Оствальда определяли молекулярную массу полиэвгенола. Для этого 0,2 г полиэвгенола растворяли в этаноле до концентрации 0,02 г/мл. Затем путем разбавления этанолом варьировали концентрацию полимера: 0,01500 г/мл; 0,01000 г/мл; 0,00500 г/мл; 0,00250 г/мл. Полученные в результате анализа данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Данные, полученные из результатов вискозиметрии полиэвгенола

с, г/мл	$t_{\text{ср}}, \text{с}$	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{пр}}$
Р-тель (0)	68,69	-	-	-
0,02	97,81	1,42393	0,42393	21,197
0,015	88,87	1,29378	0,29378	19,586
0,01	80,65	1,17412	0,17412	17,412
0,005	74,08	1,07847	0,07847	15,694
0,0025	70,63	1,02824	0,02824	11,297

Синтез ГЭФ. В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, вводили 180 мл диоксана, 15,37 г (0,0936 моль) эвгенола и 2,45 г (0,11 моль) металлического натрия и при перемешивании магнитной мешалкой нагревали до 102 °С. После полного растворения натрия к полученной смеси добавляли 5 г (0,0144 моль) ГХФ и при температуре 102 °С перемешивали в течение 5 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении. После остывания продукт перекристаллизовывали в толуоле, затем отделяли от растворителя и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы, выход ~ 95 %.

Катионная полимеризация ГЭФ. ГЭФ отбирали в количестве 0,5 г и растворяли в 20 мл толуола, затем добавляли 0,25 мл диэтилового эфира трифторида бора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в качестве катализатора, который вводили двумя порциями при перемешивании магнитной мешалкой при температуре реакционной смеси 100 °С. О протекании реакции можно судить по изменению цвета раствора на красный. После последнего добавления катализатора полимеризацию продолжали еще 10 ч, после чего добавляли 1 мл метанола для остановки реакции. По окончании реакции получаемый полимер осел на стенках колбы в виде пленки, что позволило отделить его от растворителя методом декантации. Очистку проводили методом экстракции кипящим хлороформом в аппарате Сокслета в течение 6 часов. После экстракции образец высушивали в вакуум-сушильном шкафу и затем, после охлаждения на воздухе, взвешивали, определяя массу сухого полимера, выход ~ 85 %.

Катионная сополимеризация эвгенола и ГЭФ. В 5 пробирках загружали по 0,5 г (0,003045 моль) эвгенола, затем добавляли ГЭФ в количестве 0,1 г, 0,05 г, 0,025 г, 0,017 г и 0,01 г соответственно. После растворения ГЭФ в эвгеноле в каждую пробирку вводили по 0,2 мл диэтилового эфира трифторида бора $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в качестве катализатора. Пробирки помещали в термостат при температуре 70 °С и выдерживали в течение 4 часов. Полученные продукты очищали методом экстракции кипящим хлороформом в аппарате Сокслета. После экстракции образцы высушивали в вакуум-сушильном шкафу и затем, после охлаждения на воздухе, взвешивали, определяя массу сухих полимеров.

Спектры ЯМР ^{31}P снимали на приборе «Bruker AM-360» при частоте 146 МГц. Регистрацию ИК-спектров производилась на спектрометре Magna-IR750 Nicolet FTIR.

Обсуждение результатов

Прежде чем приступить к рассмотрению полимеризации и сополимеризации аллильных фрагментов органоциклотрифосфазенах, была рассмотрена модельная реакция полимеризации эвгенола. В связи с тем, что аллильные соединения с трудом полимеризуются в присутствии радикалов свободнорадикального типа, для получения полиэвгенола используют процесс катионной аддитивной полимеризации. В качестве кислотного катализатора в данной работе использовали эфират трифторида бора с концентрацией 46,5%.

Механизм полимеризации представлен на рисунке 1 и включает в себя три основные стадии. На стадии инициации происходит реакция присоединения, приводящая к разрыву двойной связи у аллильной группы в 4-аллил-2-метоксифеноле в присутствии катализатора BF_3 с образованием карбокатиона. На стадии роста происходит образование длинной полимерной цепи, после чего на стадии обрыва прекращается ее рост за счет добавления метанола. Результатом реакции полимеризации 4-аллил-2-метоксифенола является образование полиэвгенола. Об успеш-

ном протекании полимеризации свидетельствуют результаты ИК-спектроскопии (рис. 5А). Сравнивая с ИК-спектром эвгенола [9], было обнаружено отсутствие сигналов колебаний в области $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ и полосы поглощения в районе 900 см^{-1} , характерных для аллильной группы эвгенола. Это свидетельствует об отсутствии в продукте кратных связей и в свою очередь о полноте радикальной полимеризации.

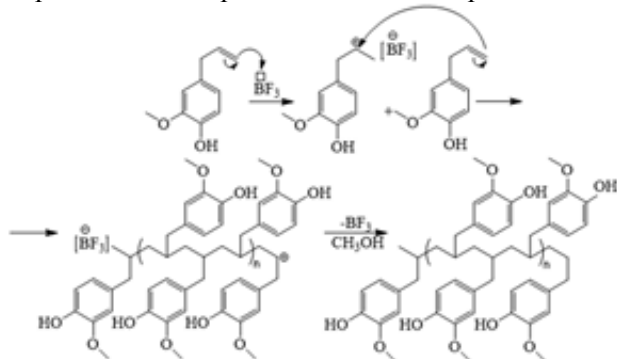


Рис. 1. Механизм полимеризации 4-аллил-2-метоксифенола.

В результате полимеризации образуется полиэвгенол, который представляет собой твердое вещество оранжевого цвета, растворимое в толуоле, ацетоне, хлороформе и ДМСО. По полученным в результате вискозиметрии данным (таблица 1) была построена зависимость $\eta_{\text{уд}}/C$ ($\eta_{\text{пр}}$), при экстраполяции которой была определена характеристическая вязкость $[\eta] = 11,71$ (рис. 2).

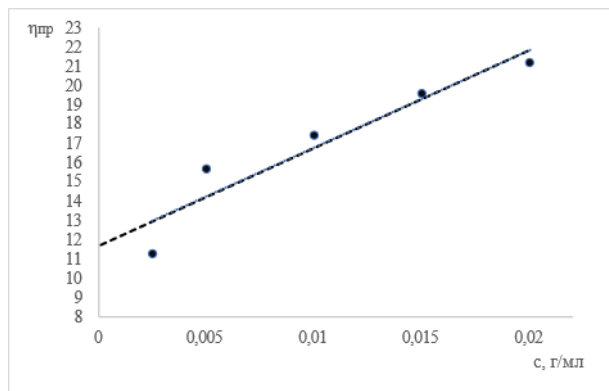


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полиэвгенола от его концентрации.

Данное значение подставляли в уравнение Марка-Хаувинка и вычисляли молекулярную массу полимера. Так как для полиэвгенола нет однозначных значений K и a , были использованы значения констант для похожего по строению соединения – полистирола [10]. Таким образом, при $K = 11,1 \cdot 10^{-3}$ и $a = 0,725$ молекулярная масса полученного полимера составила 14782 г/моль .

Модельная реакция 4-аллил-2-метоксифенола прошла успешно, поэтому была проведена катионная полимеризация тех же самых органических фрагментов, но уже в составе фосфазенового соединения (рис. 3).

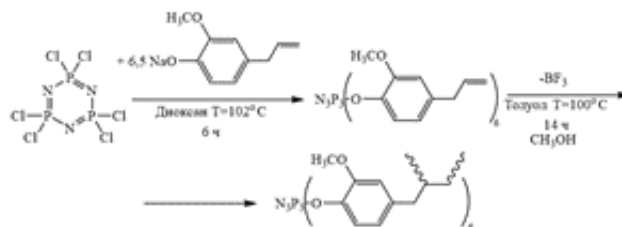


Рис. 3. Стадии полимеризации гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена.

Для получения мономера гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена была проведена реакция замещения атомов хлора в ГХФ на 6,5-мольный избыток 4-аллил-2-метоксифенола в среде диоксана. Несмотря на то, что данная методика имеет недостаток в виде использования металлического натрия, что ограничивает ее использование в более крупных масштабах, с ее помощью можно добиться высокого выхода и наилучшей полноты замещения, о чем свидетельствует синглетный сигнал при $\delta_{\text{P}} = 11,6$ м.д. на ^{31}P ЯМР-спектре ГЭФ (рис. 4).

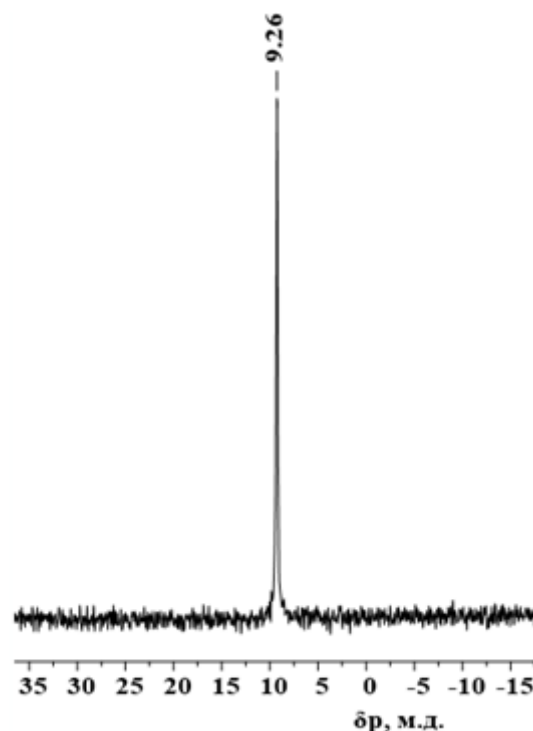


Рис. 4. ЯМР ^{31}P -спектр гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена.

После получения мономера была исследована индивидуальная полимеризация гексакис(4-аллил-2-метоксифенокси)циклотрифосфазена в среде толуола с использованием эфира трифторида бора в качестве катализатора, которая показала, что наличие фосфазенового цикла в целом никак не препятствует процессу полимеризации аллильных групп в органических радикалах. Основной особенностью таких полимеров является их полностью сшитая структура – это связано с тем, что фосфазен сам по себе разветвленный и полимеризуется сразу по нескольким фрагментам. Доказательством этого суждения являются образование в результате полимеризации неплавкого, нерастворимого соединения и данные ИК-спектроскопии

(рис. 5Б). Как и в случае полиэвгенола на спектре отсутствуют сигналы колебаний в области $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ и полоса поглощения в районе 900 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии кратной связи, а в области $1122\text{--}1272\text{ см}^{-1}$ присутствуют характерные для $\text{P}=\text{N}$ связи фосфазенового кольца сигналы.

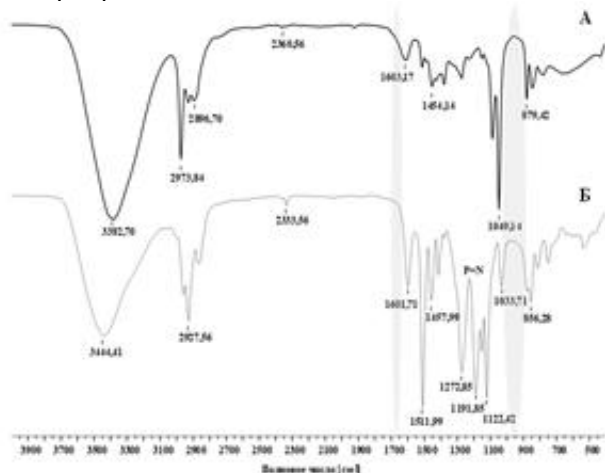


Рис. 5. ИК-спектры поглощения поли(4-аллил-2-метоксифенола) (А) и полигексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена (Б).

Анализ количества гель-золь фракции, проводимый методом экстракции в аппарате Сокслета, показал, что содержание золь-фракции в полигексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазене составило 15%, а гель-фракции – 85%, что коррелирует с относительным количеством образующихся поперечных связей в единице объема полимера. Из этого следует, что в ГЭФ при данных условиях полимеризации вступают в реакцию не все аллильные группы.

Показанная способность гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена к полимеризации под действием $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ открывает возможность к дальнейшему его использованию в качестве сополимера с другими мономерами, содержащими кратные связи, приводя к образованию сшитых трехмерных структур.

Сополимеризацию 4-аллил-2-метоксифенола и гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена проводили при разных мольных соотношениях компонентов.

Полученные сополимеры охарактеризовали с помощью гель-золь анализа (рис. 6).

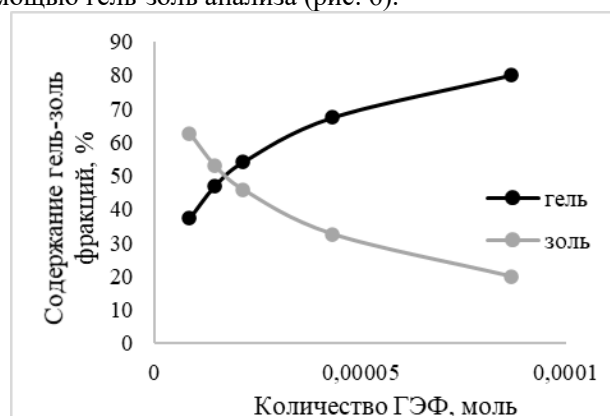


Рис. 6. Зависимость содержания гель-золь фракций сополимеров ГЭФ и эвгенола от количества ГЭФ.

По результатам анализа можно сделать вывод, что с увеличением массового содержания фосфазена в смеси возрастает количество более сшитых полимеров, а с уменьшением – менее сшитых.

Заключение

В данной работе были исследованы модельные реакции катионной полимеризации 4-аллил-2-метоксифенола и гексакис(4-аллил-2-метоксифеноксид)циклотрифосфазена, на основе которых можно сделать вывод о том, что аллильные фрагменты в органоциклофосфазене способны к полимеризации с использованием кислотного катализатора при нагревании в среде толуола, а также способны к сополимеризации с другими мономерами, например, с 4-аллил-2-метоксифенолом. Все это открывает новое направление в использовании данных соединений – получение сразу модифицированных фосфазеном полимеров, изучение их свойств и возможности их применения.

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

Список литературы

- Magdalena Ulanowska, Beata Olas Biological Properties and Prospects for the Application of Eugenol—A Review // International Journal of Molecular Sciences. Multidisciplinary Digital Publishing Institute. 2021. V. 22. № 7. P. 3671.
- Jainabh Kerosenewala, Parth Vaidya, Vedant Ozarkar, Yogita Shirapure, Aarti P. More Eugenol: extraction, properties and its applications on incorporation with polymers and resins—a review // Polymer Bulletin. 2023. V. 80. № 7. P. 7047–7099.
- Anees Ahmed Khalil, Ubaid ur Rahman, Moazzam Rafiq Khan, Amna Sahar, Tariq Mehmood et. al. Essential oil eugenol: sources, extraction techniques and nutraceutical perspectives // RSC Advances. 2017. V. 7. № 52. P. 32669–32681.
- Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 7. С. 73–85.
- Jinlong Li, Feng Zhou, Dapeng Feng, Yanqiu Xia, Weimin Liu Synthesis and Lubrication Characteristics of Aryloxycyclophosphazenes Substituted With Imidazolium // Journal of Tribology. 2009. V. 131 (3). 032101 p 1-5.
- Çoşut B., Yeşilot S. Synthesis, thermal and photo-physical properties of naphthoxycyclotriphosphazene-substituted dendrimeric cyclic phosphazenes // Polyhedron. 2012. V. 35. № 1. P. 101–107.
- Любова Ю.В., Лось Н.С., Кириллов В.Е., Зьонг Тьен Нгуен, Биличенко Ю.В. Метакриловые производные гидроксиариллоксифосфазенов на основе резорцина // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33. № 6. С. 56–58.

8. Оганян М.Г., Шибеева П.А., Мелкумян Е.А., Биличенко Ю.В. Изучение сшивающей способности органоциклотрифосфазенов, содержащих карбоксильную группу // Успехи в химии и химической технологии. 2019. Т. 33, № 6 (216). С. 73–75.

9. Ngadiwiyana N. Polimerisasi Eugenol Dengan Katalis Asam Sulfat Pekat // Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, 2005. Vol. 8, № 2. P. 43–47.

10. Prasetya N.B.A., Ngadiwiyana, Ismiyarto, Sarjono P.R. Synthesis and study of antibacterial activity of polyeugenol // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 509. № 1. P. 012101.

УДК 665.044.7

Ковалев М.В., Олихова Ю.В., Синицин А.Ю., Сердюкова А.В.

Влияние активного разбавителя на поверхностные, реологические и механические свойства эпоксидной композиции

Ковалев Михаил Васильевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, michaelkovalev1805@gmail.com

Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Синицин Александр Юрьевич – студент группы П-33 кафедры технологии переработки пластмасс;

Сердюкова Анна Васильевна – студент группы П-33 кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

Исследованы смеси с различными соотношениями эпоксидного олигомера и активного разбавителя (трехфункционального глицидилового эфира). Представлены данные об их реологических и поверхностных свойствах. Замена части эпоксидного олигомера на активный разбавитель приводит к эффективному снижению вязкости смеси и улучшению смачивания поверхности стали. Предложен состав смеси с оптимальным сочетанием свойств и изучены физико-механические свойства отвержденной эпоксидной композиции на его основе.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, активный разбавитель, вязкость, краевой угол смачивания, ударная вязкость.

Effect of active diluent on surface characteristics, rheological and mechanical properties of epoxy composition

Kovalev M.V., Olikhova Yu.V., Sinitsin A.Yu., Serdyukova A.V.

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

Mixtures with different ratios of epoxy oligomer and active diluent (a trifunctional glycidyl ether) have been studied. The rheological and surface properties of the mixtures are discussed. Replacing part of the epoxy oligomer with an active diluent results in an effective reduction of the mixture viscosity and improved wetting of the steel surface. An optimal formulation of the mixture is proposed and the mechanical properties of the cured epoxy-amine composition on its basis are studied.

Keywords: epoxy oligomer, active diluent, contact angle, adhesion, impact strength.

Введение

Эпоксидные олигомеры находят широкое применение в качестве адгезивов и связующих для композиционных материалов. Поскольку большинство эпоксидиановых смол являются высоковязкими материалами, для облегчения технологических операций в процессе их переработки требуется снижать вязкость [1-3]. Этого можно достичь путем введения низковязких модификаторов – активных разбавителей, содержащих реакционные группы и способных вступать в реакции с функциональными группами других компонентов системы [4].

Благодаря наличию эпоксидных концевых групп, олигоэфирэпоксиды обладают хорошей совместимостью с эпоксидными олигомерами и способны отверждаться теми же отвердителями [5]. По сравнению с нереакционноспособными, активные разбавители обладают тем преимуществом, что они не выделяются из полимера после его отверждения, а встраиваются в образующуюся сетку химических связей [6]. Достоинствами активных разбавителей является их способность значительно снижать вязкость эпоксидных композиций при одновременном улучшении ряда других свойств [7].

На практике применяются активные разбавители различной функциональности. Монофункциональные вещества более эффективно снижают вязкость эпоксидных композиций [8-9], однако они снижают плотность сшивки, физико-механические свойства и адгезионную прочность отвержденного материала. Поэтому, в качестве активных разбавителей целесооб-

разно использовать би- или трифункциональные соединения, которые сохраняют или даже увеличивают плотность сшивки. Бифункциональные активные разбавители выполняют, как правило, роль флексибилизаторов в эпоксидных системах. Однако их применение приводит к снижению деформационной теплоустойчивости отвержденных материалов. Применение трехфункциональных разбавителей позволяет регулировать реологические, теплофизические и механические свойства эпоксидных композиций в широких пределах.

При разработке клеев, связующих и покрытий большое внимание уделяется обеспечению эффективного смачивания поверхности субстрата. Снижение поверхностного натяжения жидкости улучшает ее способность смачивать поверхность субстрата, что, в свою очередь, повышает адгезионную прочность и качество пропитки армирующего наполнителя при получении композиционных материалов [10-11]. Измерение статического контактного угла, образуемого каплей жидкости на поверхности твердого субстрата, позволяет оценить качество смачивания.

Изучение влияния трехфункционального олигоэфирэпоксиды на смачивающую способность, реологические и физико-механические свойства эпоксидной композиции является целью данного исследования.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) и активный разбавитель – триглицидиловый эфир

триметилолпропана (ТМП) с массовой долей эпоксидных групп – 27-31 %. Активным разбавителем частично заменяли ЭД-20 в составе смесей этих компонентов. Содержание ТМП варьировалось от 0 до 40 % по массе. Смесей отверждали аминным отвердителем М-4 (Макромер), содержание которого варьировали в зависимости от содержания эпоксидных групп в смеси. Образцы получали свободной заливкой в формы. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 14 суток.

Статический краевой угол смачивания исследуемых смесей определяли на субстрате из стали марки 12Х18Н10Т с помощью катетометра. Динамическую вязкость определяли на ротационном реометре Kinexus (NETZSCH), используя измерительную систему «плоскость-плоскость» диаметром 25 мм, с зазором 1 мм, в диапазоне скоростей сдвига $0,01-100 \text{ с}^{-1}$, при температуре $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Прочность при сдвиге определяли на полосах стали марки 12Х18Н10Т, соединенных внахлест, по ГОСТ 14759-69, на разрывной машине 50ST фирмы «TiniusOlsen» при скорости растяжения 10 мм/мин. Ударную вязкость по Шарпи определяли в соответствии с ГОСТ 4647-2015 на образцах без надреза.

На рисунке 1 представлена зависимость усредненных значений статического краевого угла смачивания от содержания ТМП.

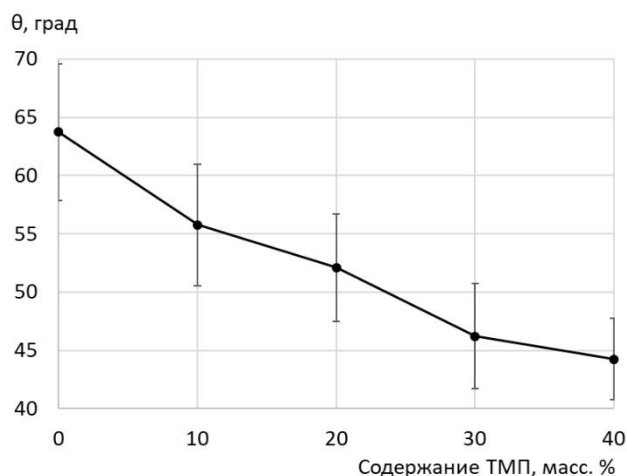


Рис. 1. Зависимость краевого угла смачивания θ от содержания ТМП.

Полученные результаты позволяют заключить, что краевой угол смачивания практически линейно уменьшается с увеличением концентрации активного разбавителя. При введении активного разбавителя в количестве 40 масс. %, статической краевой угол смеси снижается на 26 %, по сравнению с ЭД-20.

На рисунке 2 показано влияние содержания ТМП на динамическую вязкость ЭД-20 при скорости сдвига 10 с^{-1} .

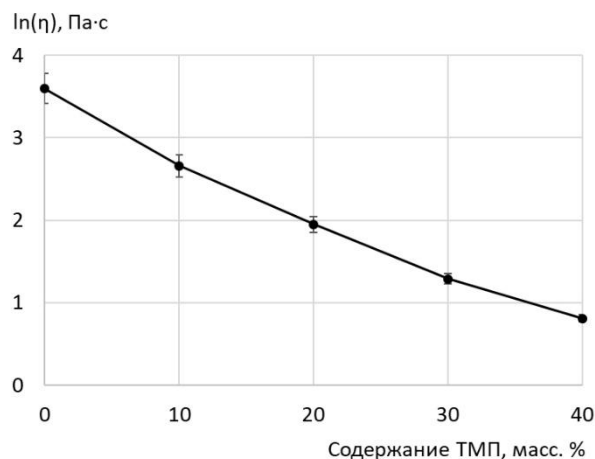


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости от содержания ТМП в полулогарифмических координатах.

Установлено, что зависимость натурального логарифма вязкости может быть удовлетворительно описана в данном диапазоне концентраций ТМП уравнением (1), с R-квадратом равному 0.99.

$$\ln(\eta) = 3.8016 \cdot \exp(-0.037 \cdot \omega_{\text{ТМП}}) + 3.4502, (1)$$

где $\omega_{\text{ТМП}}$ – массовая доля ТМП, в процентах.

Вязкость композиции значительно уменьшается при введении активного разбавителя, однако увеличение его концентрации приводит к уменьшению этого эффекта. Повышение концентрации ТМП в смеси с 0 до 10 и с 30 до 40 масс. % приводит к снижению вязкости на ~ 40 % и 4 %, соответственно. Можно сделать вывод, что для понижения вязкости ЭД-20 нецелесообразно вводить более 20 масс. % ТМП. При такой концентрации активного разбавителя вязкость снижается с 46 Па·с (для ЭД-20) до 7 Па·с.

На основании полученных данных, была выбрана эпоксидная смесь, содержащая 20 масс. % ТМП и изучены ее свойства после отверждения отвердителем М-4. В качестве критериев оценки были выбраны адгезионная прочность и ударная вязкость, поскольку они являются важными показателями адгезионных соединений при их эксплуатации. В таблице 1 представлены полученные данные.

Таблица 1. Физико-механические свойства эпоксидных композиций

Состав	Ударная вязкость, кДж/м ²	Адгезионная прочность, МПа
100 м.ч. ЭД-20 + 18 м.ч. М-4	$1,9 \pm 0,2$	$7,0 \pm 0,6$
80 м.ч. ЭД-20 + 20 м.ч. ТМП + 20 м.ч. М-4	$8,6 \pm 1,4$	$6,5 \pm 0,2$

Видно, что замена 20 масс. % ЭД-20 на ТМП приводит к значительному повышению ударной вязкости при незначительном уменьшении адгезионной прочности. Хотя активные разбавители улучшают смачивание, известно, что они могут оказывать негативное

влияние на адгезионную прочность за счет уменьшения взаимодействий между полярными группами полимера и поверхностью субстрата, и другие свойства [8,12].

Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность регулирования смачивания эпоксидной композицией на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя М-4 поверхности стали за счет введения в состав композиции триглицидилового эфира триметилпропана. Показано, что частичная замена эпоксидной смолы на активный разбавитель позволяет в 2-4 раза снизить вязкость при одновременном улучшении смачивания поверхности стали (краевой угол смачивания уменьшился на 15-30 %) и повышении ударной вязкости более чем в 4 раза.

Список литературы

1. Нагорная Я.А., Трофимов Д.А., Шалгунов С.И. [и др.] Реологические свойства эпоксидных олигомеров с активными разбавителями - Лапроксидами и Лапролатом / Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 7. С. 21-27.
2. Jagtap, A.D., More, A.P. Developments in reactive diluents: a review / Polymer Bulletin. 2021. V. 79. P. 5667-5708.
3. Rudawska Anna, Mariaenrica Frigione. Effect of Diluents on Mechanical Characteristics of Epoxy Compounds / Polymers. 2022. V. 14. P. 2227.
4. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухометов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) / Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С. 73-85.
5. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / ЦОП Профессия. 2020. С. 576.
6. Sinha Animesh, Khan Nazrul, Das Subhankar, Zhang Jiawei, Halder Sudipta Effect of reactive and non-reactive diluents on thermal and mechanical properties of epoxy resin / High Performance Polymers. 2017. V. 30.
7. Гладких С.Н., Вялов А.И., Шестаков А.С., Шохорова Д.В. Разработка конструкционных и функциональных клеев на основе эпоксидных смол с активными разбавителями / Сборник трудов. Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии». 2013. С. 45-47.
8. Yuan, Q., Wang, Z., Yao, H., Huang, J., Zuo, S., Huang, H. Comparative study of reactive diluents with different molecular structures on the curing properties of epoxy adhesives and the interface bonding properties with mortar / International Journal of Adhesion and Adhesives. 2023. V. 126. P. 103473.
9. Ozeren Ozgul E., Ozkul M.H. Effects of epoxy, hardener, and diluent types on the workability of epoxy mixtures / Construction and Building Materials. 2018. V. 158. P. 369-377.
10. Alphonsus V., Pocius. Adhesion and Adhesives Technology (Third Edition). The Relationship of Surface Science and Adhesion Science / Hanser. 2012. P. 145-179.
11. Бресская А. Д., Трофимов Д. А., Симонов-Емельянов И. Д. [и др.] Исследование поверхностного натяжения и углов смачивания для создания эффективных полимерных связующих на основе эпоксидных олигомеров с активными разбавителями / Тонкие химические технологии. 2020. Т. 15. № 3. С. 47-57.
12. Sina Ebnesajjad, Arthur H. Landrock. Adhesives Technology Handbook (Third Edition). Chapter 1 - Introduction and Adhesion Theories / William Andrew Publishing. 2015. P. 1-18.

УДК 942.3.063

Костромина Н.В.¹, Лукашов Н.И.¹, Олихова Ю.В.¹, Ивашкина В.Н.¹, Горбунова И.Ю.¹, Крамарев Д.В.¹, Шестерин Н.Д.², Кочергин А.Н.², Пивсаев В.Ю.², Калиновский Д.С.²**Перспективные полимерные связующие для создания греющих покрытий**

Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; kostromina.n.v@muctr.ru.

Лукашов Николай Игоревич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Олихова Юлия Викторовна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

Ивашкина Вера Николаевна – ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;

Крамарев Дмитрий Владимирович – к.т.н., начальник управления научных и технологических проектов;

Шестерин Никита Дмитриевич – генеральный директор;

Кочергин Андрей Николаевич – заместитель генерального директора по производственной деятельности;

Пивсаев Вадим Юрьевич – к.т.н., начальник отдела научных исследований и разработок;

Калиновский Дмитрий Сергеевич – специалист группы научно-технического развития;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

²АО «Росгазификация»,

Россия, Москва, 119180, ул. Большая Полянка, дом 2, стр. 2.

*Исследована возможность использования функционализированных полиолефинов в качестве связующих для создания полимерных греющих покрытий. Разогрев таких покрытий в зависимости от приложенного напряжения составляет более 100 °С. Установлено, что для греющих покрытий на основе функционализированных полиолефинов целесообразно использовать карбонильный никель.**Ключевые слова: греющее покрытие, функционализированные полиолефины, карбонильный никель, поверхностное сопротивление, температура разогрева.***Promising polymer binders for creating heating coatings**Kostromina N.V.¹, Lukashov N.I.¹, Olikhova Yu.V.¹, Ivashkina V.N.¹, Gorbunova I.Yu.¹, Kramarev D.V.¹, Shesterin N.D.², Kochergin A.N.², Pivsaev V.Yu.², Kalinovskiy D.S.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.²Rosgazification JSC, Moscow, Russian Federation.*The possibility of using functionalized polyolefins as binders for creating polymer heating coatings has been investigated. The heating of such coatings, depending on the applied voltage, is more than 100 °C. It has been established that carbonyl nickel should be used for heating coatings based on functionalized polyolefins.**Key words: heating coating, functionalized polyolefins, carbonyl nickel, surface resistance, heating temperature.***Введение**

Существенным фактором, определяющим теплопроводность полимерных материалов, являются природа и характер распределения электропроводящих частиц наполнителя в системе. Широко известно, что электропроводность дисперсионнонаполненных полимерных материалов определяется формированием пространственной структуры, образованной из контактирующих частиц наполнителя. Полимерные нагреватели, разработанные на основе саморегулируемых электропроводящих полимерных материалов, кроме достижения равномерного нагрева по всей выделяющей поверхности при изменяющихся условиях теплообмена с окружающей средой, позволяют отказаться от различного рода терморегуляторов, усложняющих конструкцию нагревателей в целом и снижающих их надежность. Следует отметить, что эффект саморегулирования сохраняется и при колебаниях напряжения питания. Таким образом, наиболее перспективными материалами для греющих покрытий являются электропроводящие полимерные композиционные материалы, которые содержат электропроводящие наполнители и обеспечивают эффект саморегулирования температуры нагрева.

Разработано большое количество полимерных электропроводящих материалов и технологий их получения и применения. Значительное количество эпоксидных, фенолоформальдегидных, карбамидоформальдегидных смол, полиэфиров, полиакрилатов и их сополимеров, полиуретанов, кремнийорганических полимеров, поливинилацетата, сополимеров винилацетата и винилхлорида, латексов эластомеров расходуется в производстве лаков и эмалей горячей и холодной сушки [1-3]. Несмотря на имеющийся задел в области создания электропроводящих и теплопроводящих покрытий, разработка и внедрение таких материалов проводится очень слабо.

Размеры дисперсного наполнителя могут варьироваться от микронных до наноразмерных частиц. Как правило, для повышения степени наполнения применяют смеси наполнителей с частицами различного гранулометрического состава. При получении покрытий необходимы наполнители с меньшим размером частиц, чем это требуется при производстве клеев. Для получения покрытий с высокой проводимостью используют наполнитель с частицами чешуйчатой или хлопьевидной формы. Благодаря чешуйча-

той форме наполнителя снижается седиментация частиц в пленке, что обеспечивает увеличение поверхностной проводимости и прогрева поверхности.

Удельное сопротивление при заданной степени наполнения может значительно варьироваться при изменении типа полимера, особенно в области критических концентраций. Имеются много данных, показывающих, что меньшее удельное сопротивление обеспечивают полимеры с низким сродством к наполнителю, в частности полимеры с меньшей непредельностью, а также полимеры, обладающие меньшей вязкостью [1]. Эти два условия способствуют сохранению структуры электропроводящего наполнителя, уменьшают число связей полимер – наполнитель и увеличивают число связей наполнитель – наполнитель.

Значительная усадка пленок при улетучивании растворителя и возникновение больших внутренних напряжений обеспечивает в покрытиях более благоприятные условия формирования контактов между частицами наполнителя, чем в пленках, не содержащих летучих растворителей.

Введение порошков металлов позволяет понизить удельное электрическое сопротивление полимеров до 10^{-6} Ом·м, что сравнимо с проводимостью некоторых металлов [3, 4]. Это обуславливает значительный интерес к данному типу наполнителей. В качестве наполнителя в работе был использован карбонильный никель.

Экспериментальная часть

Применяют композиции на основе эпоксидных, фенольных, акрилатных, полиэфирных, алкидных, полиуретановых полимеров. Необходимо, чтобы связующее растворялось в выбранном растворителе, иначе покрытие имеет нестабильную электропроводность и теплопроводность. Растворитель в исследовании выбирали с учетом режима нанесения покрытия. В композиции входили активные добавки для повышения адгезионной прочности. Однако введение большого количества модификаторов может снизить электропроводность. Покрытия, не требующие введения отвердителя, изготавливали на основе полиакрилатов и виниловых полимеров. Отверждение происходило в результате испарения растворителя, при этом удельное сопротивление уменьшалось и при толщине пленки 20 мкм достигало примерно постоянного значения через 8 – 10 мин.

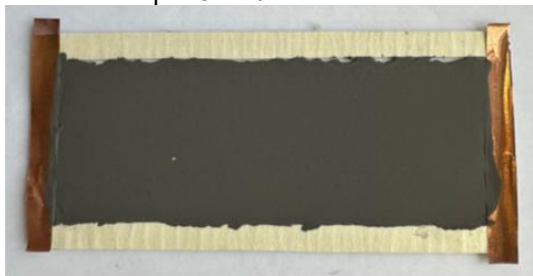


Рис. 1. Внешний вид образца на основе полиакрилата, наполненного карбонильным никелем, для электрических испытаний.

На рисунке 1 приведен внешний вид образца. Температура поверхности образца в самой горячей точке составила 36,8 °С. Для анализа изменения тем-

пературы поверхности образца при прохождении через него электрического тока использовали тепловизор модели HIKMICRO G60.

Композиции на основе эпоксидных смол образуют сетчатую структуру в присутствии отвердителей, в частности аминов. Для полного отверждения требуется не менее 24 ч. Адгезионная прочность у эпоксидных покрытий выше, чем у полиакрилатов, однако при холодном отверждении добиться высоких прочности и электропроводности затруднительно. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Разогрев покрытия на основе эпоксидной смолы и карбонильного никеля

Напряжение, В	Температура в центре образца, °С	Максимальная температура, °С	Минимальная температура (окружающая среда), °С
0	28,0	31,3	26,3
3,5	28,8	31,8	27,1
5,4	27,4	31,8	26,8
7,4	28,4	32,7	27,3
10,3	28,9	32,2	27,5

Поверхностное сопротивление при комнатной температуре равно $R = 0$ Ом. Разогрев поверхности образца незначительный вследствие отсутствия поверхностного сопротивления (высоких проводящих свойств покрытия).

Покрытия из полиуретановых лаков характеризуются значительной твердостью при хорошей эластичности, чрезвычайно высоким сопротивлением царапанию и истиранию. В качестве полимерного связующего использован двухкомпонентный и однокомпонентный полиуретановый лак. Пленкообразование двухкомпонентных систем осуществляется при взаимодействии изоцианатных групп полиизоцианатов с гидроксильными группами гидроксилсодержащих соединений. Однокомпонентные системы на основе «блокированных» изоцианатов отверждали при повышенных температурах. При высокотемпературной сушке распадается уретановая связь между изоцианатом и блокирующим агентом, и освободившаяся таким образом изоцианатная группа реагирует с гидроксильными группами второго компонента. Результаты испытаний приведены в таблицах 2, 3.

Таблица 2. Разогрев покрытия на основе двухкомпонентного полиуретанового лака и карбонильного никеля

Напряжение, В	Температура в центре образца, °С	Максимальная температура, °С	Минимальная температура (окружающая среда), °С
0	28,9	33,9	27,2
3,4	28,7	35,9	27,4
5,1	28,1	32,3	27,4
8,1	30,4	33,9	27,7
11,2	30,6	34,1	27,2
14,5	33,0	36,4	27,9
23,3	35,6	42,6	27,4
29,2	38,1	49,8	27,0

Поверхностное сопротивление при комнатной температуре равно $R = 8,43 \text{ Ом}$.

Таблица 3. Разогрев покрытия на основе одноконтинентного полиуретанового лака и карбонильного никеля

Напряжение, В	Температура в центре образца, °С	Максимальная температура, °С	Минимальная температура (окружающая среда), °С
0	28,5	31,6	26,5
3,4	28,5	31,9	26,5
5,4	28,3	31,6	26,9
10,1	31,0	38,3	27,7
15,0	31,9	40,5	27,7
19,9	31,0	40,5	27,7

Поверхностное сопротивление при комнатной температуре равно $R = 18,7 \text{ Ом}$.

Недостатками полиуретановых лаков являются их довольно низкая жизнеспособность в разбавленном состоянии и невысокая свето- и атмосферостойкость.

Нужно заметить, что электропроводность углеродных волокон в три раза выше, чем аналогичный показатель одного из лучших проводников – меди. Изменяя условия термообработки, можно получить углеволокна с различными электрофизическими свойствами и использовать их при изготовлении тканых нагревателей, неметаллических электронагревательных проводов, нагревательных элементов инфракрасного диапазона, текстильных изделий с электроподогревом. Применение углеродных волокнистых материалов в качестве нагревательных элементов позволяет широко варьировать электрические характеристики за счет дополнительных технологических приемов, получать нагревательные элементы большой площади с равномерным распределением температуры по поверхности, получать нагревательные элементы, обладающие высоким показателем теплоотдачи [5].

Обогрев открытых участков с помощью углеродной ткани позволяет равномерно очистить строительную площадку от снега и льда. Не менее эффективно использование углеволокнистых полотен для обогрева тротуаров и уличных ступеней взамен дорогостоящих систем электрического и водяного отопления. Кроме того, применение этой технологии является хорошей альтернативой уборке территорий ручным способом (например, механическому скалыванию льда, при котором портится покрытие), а также использованию химически активных технической соли и других реагентов.

Применение углеродной ткани для обогрева помещений основано на свойствах инфракрасного излучения. В отличие от других источников тепла, ткань после подачи на нее напряжения в силу своих низкотемпературных и высокопроводящих свойств начинает отдавать тепло примерно через 30 секунд, что делает ее оптимальным решением для «интеллектуального» обогрева домов.

Представляет интерес использование отходов производства углеродных волокон: концы рулонов, обрезки листов, ленты, а также нетканых материалов на основе углеродных волокон. В работе методом прессования были получены листы на основе линейных полиолефинов, наполненных фиброй на основе углеродного волокна, которые при напряжении 3 В разогревались до 50 °С. Для покрытий использование резаного углеродного волокна затруднительно ввиду значительного повышения вязкости системы. Для покрытий были использованы растворы функционализированных полиолефинов, наполненных карбонильным никелем. Полученные результаты позволяют рекомендовать составы на основе функционализированных полиолефинов для получения греющих покрытий. В зависимости от напряжения разогрев (повышение температуры покрытия по сравнению с комнатной) составлял от 20 °С до 70 °С. Температуру разогрева лимитировали возможной деструкцией полимерного связующего при повышенных температурах покрытия.

При воздействии солнечного света протекают окислительные процессы и деструкция полимера, приводящие к старению полимера. При этом происходит снижение физико-механических свойств полимера, наблюдается растрескивание поверхности. Наиболее вредное воздействие оказывает УФ-облучение в диапазоне 290–400 нм. В исследовании деструкцию образцов связующего под воздействием искусственных климатических факторов проводили в УФ-камере ATLAS Suntest CPS+ с ксеноновой лампой (длина волны – 360 нм) при температуре 60 °С. Время облучения составляло до 160 ч. Расстояние от источника света до образцов составляло 25 см. Проведена оценка влияния УФ-облучения на шероховатость образцов, которую оценивали на профилометре Mitutoyo SurfTest. На рисунке 2 представлено изменение шероховатости образцов после воздействия УФ-облучения.

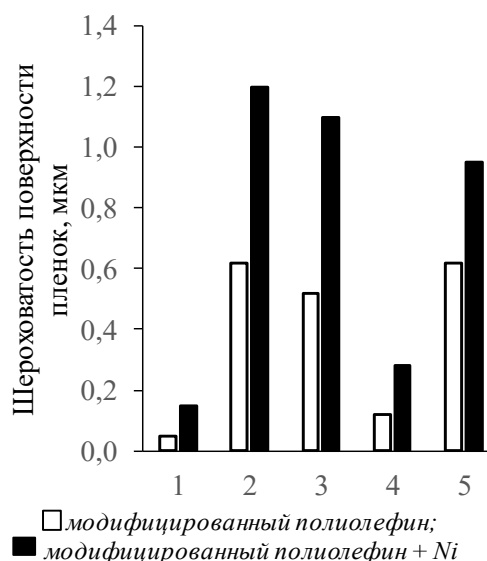


Рис. 2. Изменение шероховатости образцов при воздействии УФ-облучения: 1 – до УФ-облучения; 2 – в течение 7 суток; 3 – в течение 14 суток; 4 – в течение 22 суток; 5 – в течение 28 суток.

Обработка УФ - излучением позволяет изменять свойства поверхности образцов как ненаполненных, так и наполненных. Наблюдается немонотонный (циклический) характер зависимости шероховатости поверхности от времени УФ-облучения, связанный с разрушением поверхностного слоя и уменьшением толщины образцов. Помимо изменения морфологии поверхности в ходе УФ-облучения образцов на воздухе при повышенной температуре происходит химическая модификация поверхности полимера. Сравнение параметров шероховатости образцов, содержащих и не содержащих наполнитель, показывает, что процессы УФ- обработки протекают, примерно, одинаково.

Заключение

При выборе полимерной матрицы для греющего покрытия необходимо учитывать устойчивость материала к воздействиям окружающей среды, сохранение эксплуатационных свойств в условиях действия климатических факторов, сохранение адгезии к субстрату и теплопроводности при перепаде температур, влажности, агрессивных сред, внешних нагрузок. Также материал должен быть технологичным, доступным, изготавливаться на стандартном оборудовании. В связи с этим, считаем целесообразным рассматривать матрицы на основе функционализированных полиолефинов для производства греющих покрытий.

При разработке греющего покрытия для оцинкованной кровли целесообразно использовать дисперсные металлические наполнители, в частности, никелевый порошок. Помимо обеспечения электропроводящих свойств необходимо создавать определенное сопротивление для обеспечения разогрева материала.

Список литературы

1. Гуль В.Е., Шенфиль Л.В. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.
2. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Исследование электрофизических свойств композиций на основе полиолефинов / Пластические массы. 2007. № 7. С. 4-5.
3. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 5. С. 8-11.
4. Исаев А.Ю., Петрова А.П., Смирнов О.И., Балабанова О.С. Свойства токопроводящего клея с карбонильным никелем в качестве наполнителя / Клеи. Герметики. Технологии. 2022. № 4. С 6-11.
5. Savvinova M.E., Kovalenko N.A. Influence of technological parameters on the electrical conduction of carbon composites / Russian Engineering Research. 2009. Vol. 29. № 5. P. 487-489.

УДК 678.686.046

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Константинова Д.А., Абдувахидова А.А., Осипчик В.С.

Исследование влияния комбинированного отвердителя на основе триэтаноламинотитаната и алифатического аминного отвердителя на прочностные свойства композитного материала

Куприянова Елена Владимировна – к.т.н., начальник группы АО «ЦНИИСМ»;

Морозова Татьяна Владимировна – к.т.н., ведущий инженер АО «ЦНИИСМ»;

АО «Центральный Научно-исследовательский институт специального машиностроения»

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский г.о., г. Хотьково, ул. Заводская, д. 34.

Константинова Дарья Александровна – магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

Абдувахидова Алина Абдусаматовна – студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

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

В работе показано влияние соотношения триэтаноламинотитаната и алифатического аминного отвердителя в комбинированном отвердителе для эпоксидного связующего на прочность отвержденных композиций и на адгезионные свойства арамидных пластиков. Максимальную прочность при изгибе имели образцы с содержанием триэтаноламинотитаната и алифатического аминного отвердителя (75:25).

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

Study of the effect of a combined hardener based on triethanolaminetitanate and aliphatic amine hardener on the strength properties of a composite materialKupriyanova E.V.¹, Morozova T.V.¹, Konstantinova D.A.², Abduvahidova A.A.², Osipchik V.S.²¹Joint Stock Company "Central Scientific Research Institute of Special Mechanical Engineering", Hotkovo, Russian Federation²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The paper shows the effect of the ratio of triethanolaminetitanate and aliphatic amine hardener in a combined hardener for epoxy binder on the strength of cured compositions and on the adhesive properties of aramid plastics. The samples containing triethanolamine titanate and aliphatic amine (75:25) had the maximum bending strength.

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

Введение

При изготовлении композитных материалов на основе арамидных волокон методом намотки возникает задача обеспечить с помощью подбора связующего сохранение прочностных характеристик волоконного наполнителя и обеспечить технологичность производства [1-3]. Известно, что более длительную жизнеспособность имеют эпоксидные связующие, отверждаемые ангидридами и кислотами Льюиса [4-7]. Для повышения скорости отверждения реакцию проводят при 180 - 200 °С или применяют ускорители. Однако в ряде случаев ставится задача несколько снизить температуру и сократить время отверждения для повышения технологичности при термообработке намотанного изделия [8].

Для регулирования параметров термообработки в качестве отвердителя в рецептурах эпоксидных связующих часто используется триэтаноламинотитанат (ТЭАТ-1) в смеси с алифатическими аминными отвердителями (ПЭПА) [9]. Использование такого отвердителя со смешанным механизмом действия позволяет создавать «удобные» технологические составы со сроком жизнеспособности не менее 24 часов и достаточно быстро отверждающиеся при термообработке. В данной работе исследовано влияние количественного соотношения ТЭАТ-1 и ПЭПА в композиции эпоксидного связующего на прочность микро-

пластика, армированного арамидным волокном, адгезионную прочность и ударостойкость композитных пластин.

Объекты и методы исследований

ТЭАТ-1 представляет собой смесь 1-(н-бутоксиг) триэтаноламинотитаната и 1-(бис-(2-оксиэтил)-1-аминоэтоксиг) триэтаноламинотитаната.

Для обеспечения технологичности ТЭАТ-1 разогревали при 80 °С в течение одного часа и смешивали со смолой ДЭГ-1 в соотношении 1:1. Смесь ТЭАТ-1 и ДЭГ-1 при 20 °С представляла собой низковязкую жидкость, легко совмещаемую со смолой ЭД-20. После семи дней хранения при 20 °С данная композиция приобретает гелеобразное состояние, при 120 °С гелеобразование наступает через 2 часа.

В реакции с эпоксидными группами могут участвовать как гидроксильные группы триэтаноламинотитаната, так и третичный амин, который является катализатором протонодонорных реакций, однако некоторые исследователи подчеркивают, что многофункциональность ТЭАТ-1 в реакции отверждения практически не реализуется. Авторы [10] предлагают математическую модель реакции смолы ЭД-20 и ТЭАТ-1, в которой отверждение происходит в результате последовательного взаимодействия гидроксильной группы эпоксидной молекулы и молекулы отвердителя, раскрытия эпоксидного цикла, находящегося в непосредственной близости от возникшей химической связи и

дальнейшего разрыва химической связи эпоксидной молекулы с молекулой отвердителя.

Таким образом, триэтаноламинотитанат является катализатором реакции отверждения. Температура стеклования полимеризованного с помощью триэтаноламинотитаната связующего составляет всего 100-120 °С. По мнению автора [11], титанаты ускоряют раскрытие эпоксидного кольца и реагируют со свободными гидроксигруппами эпоксидной смолы и способствуют сшивке молекул эпоксиды между собой (рис. 1).

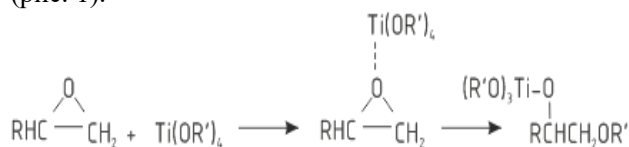


Рис. 1. Схема сшивки.

Для ускорения процесса отверждения и получения более плотной сетки полимера в смесь ТЭАТ-1 и ДЭГ-1 вводили ПЭПА в соотношении ТЭАТ-1 и ПЭПА 1:2, 1:1 и 2:1 соответственно. Смесь ДЭГ-1, ТЭАТ-1 и ПЭПА также представляет собой низковязкую жидкость при 20 °С и легко совмещается со смолой ЭД-20.

Связующее смешивали в соотношении: ЭД-20 - 80 м.ч., ДЭГ - 20 м.ч., отвердитель (ТЭАТ-1, ПЭПА) 14 м.ч. Микропластик был изготовлен на основе нити Русар-С 58 текс. Композитные двухслойные полосы шириной 25 мм и пластины размером (150x150) мм изготавливали на основе арамидной ткани арт.86-144-03 отв.

Испытания отвержденных образцов связующего на изгиб и сжатие и испытания композитных полос на расслоение проводили с помощью разрывной машины.

Испытания композитных пластин на ударостойкость проводили с помощью вертикального копра с энергией удара 30 Дж.

Определяли коэффициент устойчивости пластины к удару по формуле: l/h , где l - длина стороны пластины, мм; h - величина прогиба пластины при ударе, мм.

Экспериментальная часть

В таблице 1 представлен количественный состав образцов, режимы термообработки и условная вязкость композиций связующего.

Таблица 1. Основные технологические характеристики связующих

Характеристика	№ образца				
	1	2	3	4	5
Количество ПЭПА, м.ч.,	14	10	7	4	0
Количество ТЭАТ-1, м.ч.	0	4	7	10	14
Режим термообработки	80 °С	120 °С	120 °С	120 °С	80 °С 2 часа
	0,5 часа	2 часа	2 часа	2 часа	120 °С 2 часа
Технологические свойства связующего					
Время гелеобразования при 24 °С, ч	0,4	0,5	2,0	24,0	72,0
Время отверждения при 120 °С, мин	5	60	120	120	240
Условная вязкость по ВЗ-246 (сопло Ø 6 мм) при температуре (24±2) °С, с	80	82	89	94	100

Анализ результатов испытаний на изгиб и сжатие образцов связующего показывает, что прочность отвержденных композиций увеличивается при комбинировании отвердителей (рис. 2, 3). Так, максимальную прочность при изгибе имели образцы с содержанием ТЭАТ-1 10 м.ч. и ПЭПА 4 м.ч. (рис. 3).

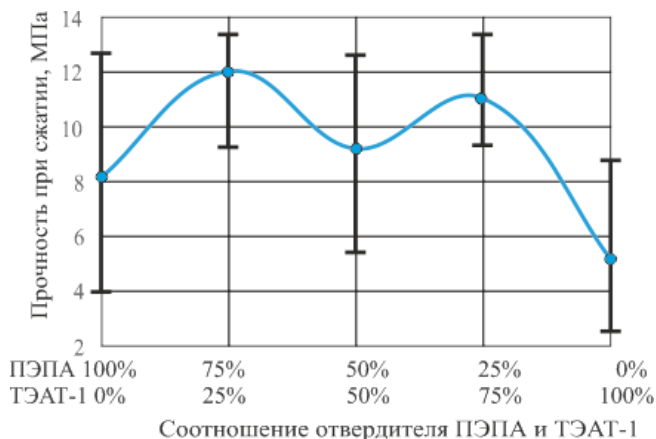


Рис. 2. Прочность при сжатии эпоксидного связующего с комбинированным отвердителем.

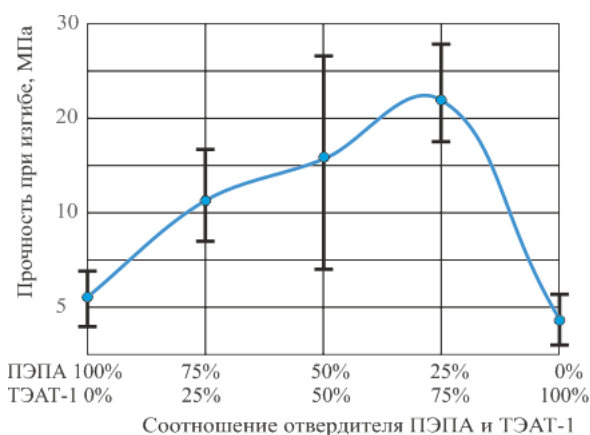


Рис. 3. Прочность при изгибе эпоксидного связующего с комбинированным отвердителем.

При этом вид связующего практически не влияет на разрывную нагрузку микропластика на основе арамидной нити (рис. 4). Разрывная нагрузка арамидной нити 58 текс до пропитки связующим составляет 11 Н. Повышение разрывного усилия объясняется тем, что в результате диффузии связующего в надмолекулярную фибриллярную структуру формируется проч-

ная адгезионная связь между связующим и наполнителем. В результате под действием разрушающего усилия происходит перераспределение напряжений от разрушенной зоны пучка фибрилл к менее нагруженным зонам. Отсутствие влияния вида связующего на разрывное усилие может свидетельствовать о том, что в каждом случае прочность адгезионной связи достаточна для передачи напряжения с матрицы на волокно.

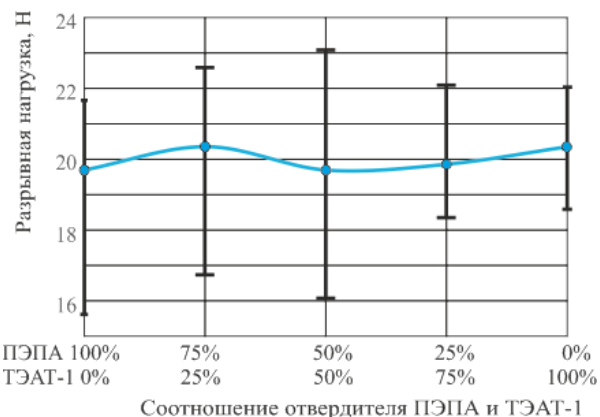


Рис. 4. Разрывная нагрузка микропластика на основе нити Русар-С и эпоксидного связующего с комбинированным отвердителем.

Увеличение содержания ТЭАТ-1 в композиции приводит к росту усилия при расслоении композитных полосок и устойчивости композитных пластин (рис. 5). Повышение адгезии при увеличении содержания ТЭАТ-1 в композиции связующего может происходить благодаря увеличению времени отверждения и лучшей пропитке арамидного наполнителя.

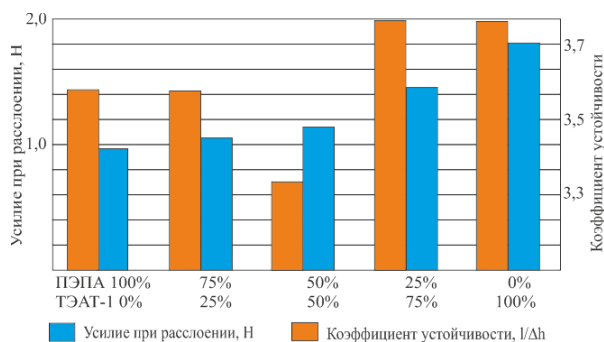


Рис. 5. Усилие расслоения и коэффициент устойчивости композитного материала на основе арамидной ткани арт.86-144-03 отв. и эпоксидного связующего с комбинированным отвердителем.

Внешний вид композитных пластин на основе арамидной ткани и исследуемого связующего показан на рисунке 6. Из рисунка видно, что образец с содержанием ТЭАТ-1: ПЭПА (1:1) имеет большие расслоения, чем остальные образцы.

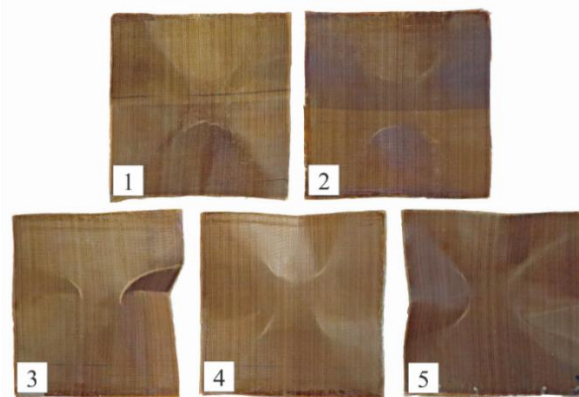


Рис. 6. Внешний вид композитных пластин на основе ЭД-20 (80 м.ч.), ДЭГ-1 (20 м.ч.), отвердитель (14 м.ч.) после удара с соотношением ТЭАТ-1 и ПЭПА в образцах: 1 - 0:100, 2 - 25:75, 3 - 50:50, 4 - 75:25, 5 - 100:0.

Отверждение реакционной смеси с помощью комбинированного отвердителя приводит к неоднородному во времени формированию сетки химических связей. Поэтому снижение коэффициента устойчивости, прочности при сжатии и повышение площади расслоения при ударе для образца с содержанием ТЭАТ-1 и ПЭПА (1:1) может быть следствием появления локальных перенапряжений между узлами сетки, что может способствовать прорастанию трещины и быстрому разрушению при нагружении.

Заключение

Показано, что применение комбинированного отвердителя с использованием триэтаноламинатитаната и ПЭПА позволяет повысить технологичность при переработке за счет снижения времени формообразования и увеличения жизнеспособности связующего. Кроме того, добавление ТЭАТ-1 к алифатическому аминному отвердителю способствует повышению прочностных свойств как отвержденного связующего, так и композитного материала на его основе.

Лучшие физико-механические характеристики показало отвержденное связующее на основе отвердителя ТЭАТ-1 75 м.ч. и ПЭПА 25 м.ч. Эта композиция может быть рекомендована для получения намоточных препрегов на основе арамидной нити благодаря более длительной жизнеспособности и сокращенному режиму отверждения.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. 2-е изд., испр. и доп. — СПб: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
2. Гусев С.А., Лункина Г.В., Соколов В.В., Тихонов И.В., Щетинин В.М. и др. Смачивание арамидного волокна Русар-С эпоксидным связующим в процессе изготовления композиционного материала // Химическая технология. 2014. Т. 15. № 2. - С. 97-101.
3. Rajak D.K., Pagar D.D., Menezes P.L., Linul E. Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications // Polymers. 2019. Vol. 11. Issue 10. 1667. DOI: 10.3390/polym11101667
4. Sakoshev Z.G., Blaznov A.N., Chashchilov D.V., Bychin N.V., Firsov V.V. Study of the Rheological, Physico-mechanical, and Thermomechanical Properties of

Epoxy Binders with Various Curing Agents / Polymer Science Series D. 2023. Vol. 16. pp. 245-250. DOI: 10.1134/S1995421223020363

5. Гилев В.Г., Комар Л.А., Осоргина И.В., Пелевин А.Г. Экспериментальное исследование процессов отверждения эпоксидного связующего ЭД-20 / Вестник Пермского университета. Серия Физика. 2019. № 4. С. 17-23.

6. Низина Т.А., Артамонов Д.А., Низин Д.Р., Андроничев Д.О., Попова А.И. Влияние отвердителей на технологичность эпоксидных связующих и механические свойства полимеров на их основе / Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2017. № 9. С. 19-24. DOI: 10.12737/article_59a93b08526561.66347013

7. Гусева М.А., Ибрагимова З.Д. Выбор отверждающей системы при разработке эпоксидных композиций с энергоэффективным режимом отверждения / Труды ВИАМ. 2024. № 3. С. 52-62. DOI: 10.18577/2307-6046-2024-0-3-52-62

8. Huang X., Su S., Xu Z., Miao Q., Li W. et. al. Advanced Composite Materials for Structure Strengthening and Resilience Improvement / Buildings. 2023. Vol. 13. Issue 10. 2406. DOI: 10.3390/buildings13102406

9. Бобылев В.А. Отвердители эпоксидных смол / Композитный мир. 2006. № 4. С. 20–24.

10. Свистков А.Л., Елисеева А.Ю., Кондюрин А.В. Математическая модель реакции отверждения ЭД-20 с отвердителем ТЭАТ-1 / Вестник Пермского университета. Физика. 2019. № 1. С. 9-16. DOI: 10.17072/1994-3598-2019-1-09-16

11. Arkles B. Applications of Metal-Organic Titanium Compounds / Metal-Organics for Materials, Polymers and Synthesis, ed. B. Arkles, G. Larson. 2011. P. 321-323.

УДК 678.5.046

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

Связующее на основе эпоксидной диановой смолы для вакуумной инфузии

Малаховский Семён Сергеевич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; kostromina.n.v@muctr.ru

Тсиаккури Константинос Ставросович – студент группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс;

Четверова Юлия Михайловна – студентка группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс;

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс.

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

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

Исследована возможность использования эпоксифосфазеновой смолы в качестве модификатора эпоксидиановой матрицы для вакуумной инфузии. Показано влияние эпоксифосфазена на время жизнеспособности и изменение вязкости связующего на основе эпоксидиановой смолы. Показано, что введение эпоксифосфазена в эпоксидную смолу не снижает технологичность исходного связующего. Полученные данные необходимы для разработки технологии производства полимерных композиционных материалов с использованием эпоксифосфазеновой смолы.

Ключевые слова: эпоксифосфазеновая смола, модификация, вязкость, жизнеспособность связующего.

Epoxy resin binder for vacuum infusion

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

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

The possibility of using epoxyphosphazene resin as a modifier of an epoxidian matrix for vacuum infusion has been investigated. The effect of epoxyphosphazene on the pot life and the change in viscosity of the epoxy resin binder is shown. It has been shown that the introduction of epoxyphosphazene into the epoxy resin does not reduce the manufacturability of the initial binder. The data obtained are necessary for the development of a technology for the production of polymer composite materials using epoxyphosphazene resin.

Key words: epoxyphosphazene resin, modification, viscosity, binder viability.

Введение

При разработке композиционных материалов основной задачей является создание оптимальной структуры, которая соответствует условиям эксплуатации изделия из него. Это достигается путем выбора компонентов композита, их соотношения, способа получения композита и изделия из него. С помощью этого регулируются упруго-прочностные свойства, тепло- и электротехнические и другие характеристики не только материала, но и готового изделия с учетом его конструкции и условий эксплуатации.

К связующим, которые используются в производстве полимерных композиционных материалов, предъявляются требования по уровню технологических свойств. На стадии подготовки связующего необходимо чтобы вязкость и жизнеспособность сохранялись. В тоже время, состав подбирается таким образом, чтобы отверждение проходило в минимальные сроки [1, 2].

Безпрепреговые методы формования – трансферное формование – подразделяется на две основные технологии: формование в закрытую форму (RTM – Resin Transfer Molding) и формование в открытую форму с применением вакуумирования (VARTM – Vacuum assisted resin transfer molding), это процесс вакуумной инфузии. Вакуумная инфузия является одной из наиболее распространенных методов получения полимерных композиционных материалов. Преимущество состоит в том, что за один технологический процесс можно получить крупногабаритные из-

делия, при том, что само оборудование является достаточно простым и недорогостоящим. Изделия, изготовленные таким методом, прочнее за счет меньшего количества воздушных пузырей и меньшего количества излишней смолы. Основными технологическими параметрами процесса являются температура и продолжительность пропитки. Температура процесса зависит от свойств используемого связующего и, соответственно, выбирается исходя из условий отверждения смолы. Продолжительность процесса зависит от совокупности характеристик используемых компонентов – вязкости связующего и проницаемости используемого наполнителя.

Экспериментальная часть

В исследовании использовалась эпоксидиановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) производства завода имени Я. М. Свердлова – одна из наиболее распространенных низковязких эпоксидных смол. В качестве сшивающего агента был выбран смесевой ароматический аминный отвердитель горячего отверждения – Бензам АБА, который вводили в связующие в стехиометрическом количестве. В качестве модификатора была задействована эпоксифосфазеновая смола (ЭФФ) марки PNA-1-50, представляющая собой равновесовую смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера общей формулы (рис. 1):

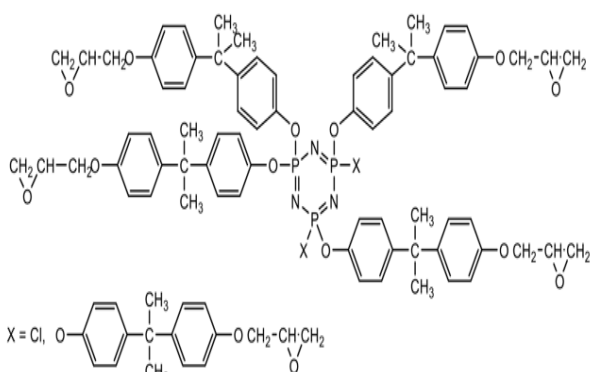


Рис. 1. Формула эпоксифосфазеновой смолы.

Реологические свойства изучали методом постоянного сдвига на приборе Kinexus Ultra+ Netzsch на измерительной геометрии плоскость-плоскость со скоростью сдвига $0,5 \text{ с}^{-1}$. Полученные данные обрабатывали в программе «Origin».

Введение в эпоксиэффазен эпоксиановой смолы значительно снижает вязкость композиции и положительно сказывается на технологичности связующего. Для исходных смол (эпоксиановой и фосфазеновой) и композиции на их основе определена вязкость при различных температурах (рис. 2). Профиль вязкости позволяет подобрать необходимый режим переработки исходя из жизнеспособности расплава связующего.

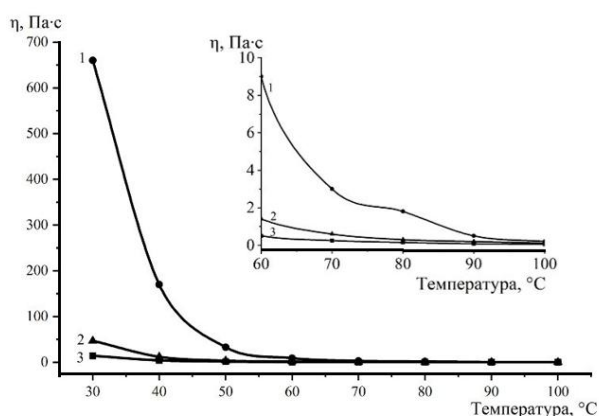


Рис. 2. Профиль вязкости исследуемых смол:
1 — ЭД-20; 2 — ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.); 3 — ЭФФ.

Как видно из характера кривых, добавление эпокси фосфазена в количестве 60 масс. ч. в смолу ЭД-20 приводит к незначительному росту вязкости. Наибольшее различие в значениях вязкости между ЭД-20 и ЭФФ наблюдается при 30 °С, в то время как при 90 – 100 °С эта разница менее существенна. Содержание эпокси фосфазена 60 масс. ч. в полимерном связующем выбрано как наиболее оптимальное для повышения температуры стеклования и ударной вязкости матрицы [3-5].

Другим способом оценки технологичности связующего является изотермическая зависимость вязкости от времени при температуре, когда вязкость систем минимальна (0,1 - 1,0 Па·с). До температуры 50

С композиции ЭД-20 и ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) представляют собой вязкие вещества, в то время как исходная ЭФФ смола является высоковязкой системой, которая по мере нагревания размягчается со значительным снижением вязкости. При рассмотрении профиля вязкости всех трех систем можно заключить, что для ЭД-20 технологическим окном является диапазон температур от 55 °С и выше, в то время как для разработанного связующего наименьшая вязкость достигается при температуре 65 °С. Диапазон, где эпоксифосфазен представляет собой жидкость с наименьшей вязкостью, находится выше 90 °С. Таким образом, использование эпоксидной смолы в качестве активного разбавителя приводит к снижению вязкости модифицированной и немодифицированной композиции при одинаковых температурах.

Для оценки возможности изготовления малогабаритных деталей инжекционными методами в первую очередь необходимо исследовать такой важный параметр связующего, как его технологическая жизнеспособность, который используется для определения максимального времени, при котором связующее еще можно переработать выбранными методами. Для этого были получены зависимости вязкости модифицированного связующего и двух смол (ЭД-20 и ЭФФ) с отвердителем Бензам АБА от времени при заданной температуре. На рисунке 3 представлены зависимости вязкости связующих от продолжительности выдержки при заданной температуре.

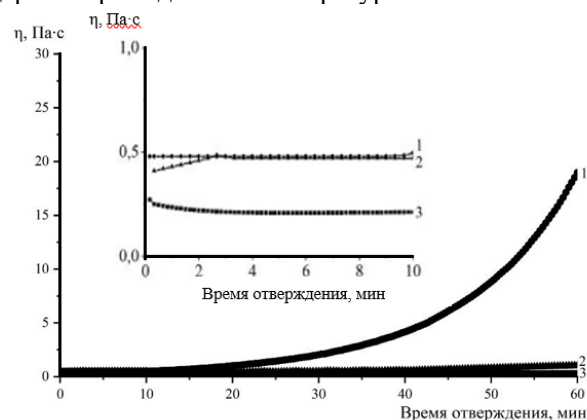


Рис. 3. Изменение кажущейся вязкости композиций с отвердителем «Бензам АБА» в процессе выдержки при заданной температуре для составов:

*1 – ЭФФ (100 масс. ч.) + Бензам АБА (22,4 масс. ч.)
при 90 °С;*

2 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + Бен-зам АБА (37,84 масс. ч.) при 75 °С;

3 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + Бензам АБА (24,4 масс. ч.)
при 65 °С.

Анализируя полученные данные, можно заключить о схожем характере нарастания вязкости. Так, для первой композиции вязкость нарастает быстрее, чем у ЭД-20 и разработанного связующего. Высокая скорость нарастания вязкости, по всей видимости, обусловлена наличием в системе полифункциональных фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров, значительно ускоряющих рост числа поперечных

сшивок [6, 7]. Таким образом, композиции ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + Бензам АБА (37,84 масс. ч.) при 75 °С и композиции ЭД-20 (100 масс. ч.) + Бензам АБА (24,4 масс. ч.) при 65 °С на основе как модифицированной, так и не модифицированной ЭД-20 могут быть переработаны методами VaRTM в малогабаритные и средненагруженные детали.

Сравнение графиков жизнеспособности разработанного связующего с другими однокомпонентными системами со схожими рабочими температурами показало, что исследуемая система имеет небольшое увеличение температуры в процессе отверждения по сравнению с ЭД-20.

Заключение

К наиболее важным технологичным параметрам переработки реактопластов относят вязкость и жизнеспособность. Начальная высокая вязкость системы на основе эпоксиэфазеновой смолы может негативно повлиять на пропитываемый волокнистый наполнитель и, в конечном итоге, на изделие вследствие неполного заполнения пустот и межволоконного пространства. Введение модификатора более 60 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭД-20 представлялось не целесообразным из-за повышения вязкости композиций, затрудняющей переработку.

Список литературы

1. Полуниин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Хохлова Е.В., Крючков И.А., Кравченко Т.П. Исследование реокинетики процессов отверждения эпоксиаминных связующих, модифицированных кардовым полисульфоном / Клеи. Герметики. Технологии. 2023. № 3. С. 14-21.

2. Гусева М.А., Петрова А.П. Возможности реологии при исследовании связующих для ПКМ / Все материалы. Энциклопедический справочник. 2021. № 7. С. 38-44.

3. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г.В. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпоксиэфазеновый модификатор / Химическая промышленность сегодня. 2023. № 2. С. 26-32.

4. Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. Низковязкое эпоксидное связующее для переработки методом вакуумной инфузии / Авиационные материалы и технологии. 2014. №1 (30). С. 39-41.

5. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Малышева Г.В. Свойства связующих на основе эфазено-содержащего эпоксидного олигомера / Химическая промышленность сегодня. 2024. № 3. С. 57-62.

6. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Сарычев И.А., Борносун Н.В., Киреев В.В., Горбунова И.Ю., Горбаткина Ю.А. Физико-химические свойства эпоксидных композиций, модифицированных эпоксиэфазеном / Высокомолекулярные соединения (серия Б). 2019. Т. 61. № 3. С. 195-203. DOI: 10.1134/S2308113919030082

7. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Терехов И.В., Донецкий К.И. Термореактивные связующие и полимерные биндеры для полимерных композиционных материалов, получаемых методом вакуумной инфузии (обзор) / Пластические массы. 2018. № 1-2. С. 57-64.

УДК 678.5.046

Малаховский С.С., Костромина Н.В., Тямина В.В., Рыжов Е.С., Горбунова И.Ю.

Связующее на основе эпоксидной диановой смолы, модифицированной эпоксифосфазеном

Малаховский Семён Сергеевич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; kostromina.n.v@muctr.ru

Тямина Виктория Викторовна – студентка группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс;

Рыжов Евгений Сергеевич – студент группы П-43 кафедры технологии переработки пластмасс;

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс.

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

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

Исследована возможность использования эпоксифосфазеновой смолы в качестве модификатора для эпоксидиановой матрицы. Методом динамического механического анализа показано, что при введении модификатора в эпоксидиановую смолу температура стеклования повышается по сравнению с немодифицированной матрицей. С увеличением содержания эпоксифосфазеновой смолы в связующем, ударная вязкость составов возрастает по сравнению с немодифицированной матрицей. Фрагменты трехмерной сетчатой структуры в таких системах могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия.

Ключевые слова: эпоксифосфазеновая смола, модификация, ударная вязкость, температура стеклования.

A binder based on epoxy diane resin modified with epoxyphosphazene

Malakhovsky S.S., Kostromina N.V., Tyamina V.V., Ryzhov E.S., Gorbunova I.Yu.

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

The possibility of using epoxyphosphazene resin as a modifier for an epoxidian matrix has been investigated. It has been shown by dynamic mechanical analysis that when a modifier is introduced into an epoxidian resin, the glass transition temperature increases compared to an unmodified matrix. With an increase in the content of epoxyphosphazene resin in the binder, the impact strength of the formulations increases compared to the unmodified matrix. Fragments of a three-dimensional mesh structure in such systems can be dissipators of impact energy. Keywords: epoxyphosphazene resin, modification, glass transition temperature.

Введение

Перспективным способом решения проблемы горючести эпоксидных полимеров является использование матриц, в состав которых уже входят фосфазеновые циклы, на месте радикалов которых находятся реакционноспособные группы (эпоксидные/гидроксильные), и за счет которых модификатор образует при отверждении ковалентную связь с матрицей. Эпоксидные циклофосфазеновые смолы, концевые функциональные группы которых представлены глицидиловыми, представляют интерес для разработки композиционных матриц как с точки зрения повышения огнестойкости полимера без значительного присутствия галогенов, так и с точки зрения повышения теплостойкости за счет образования более жесткой трехмерной структуры из фосфазенового кольца и ароматики, входящей в состав соединения. Такой тип модификатора относится к структурным, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки без выделения в другую фазу.

Введение фосфазенового модификатора в матрицу приводит к увеличению вязкости исходной композиции, что сказывается на ее технологических характеристиках отверждения. Высокая вязкость не позволяет получать полностью сшитый полимер, в связи с чем зависимость физико- и термомеханических характеристик имеет в основном экстремальную зависимость от количества фосфазена в системе. Проведенный ряд исследований отверждения эпоксидциклофосфазеновых матриц на основе бисфенола А позволили оценить их меньшую эффективность при холодном отверждении и наибольшую при горячем [1-

4]. Модифицированные эпоксифосфазенами матрицы представляются перспективной основой связующих с пониженной горючестью для ответственных деталей из полимерных композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В работе использовалась эпоксидиановая смола ЭД-20 со степенью полимеризации 0,5, содержащая 20- 22,5 % эпоксидных групп и 1,7 % гидроксильных групп. В качестве отвердителя применяли Бензам АБА: смесь 2- и 4-аминобензиланилинов, 4,4'-диаминодифенилметана и высших полиаминобензиланилинов (диаминов не менее 65 %, 4,4'-диаминодифенилметана не более 10 %, анилина не более 1,5 %). Этот отвердитель «горячего» отверждения вводили в связующие в стехиометрическом количестве.

В качестве модификатора была задействована эпоксифосфазеновая смола марки PNA-1-50, представляющая собой равновесовую смесь диглицидилового эфира дифенилолпропана и эпоксифосфазенового дианового эпоксидного олигомера. Структура полученного продукта была подтверждена методами ^1H - ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF спектроскопии [5].

Эпоксифосфазеновую смолу синтезировали одностадийным способом, который подразумевает реакцию одновременного взаимодействия хлорциклофосфазенов, дифенилолпропана и эпихлоргидрина. Такой тип модификатора относится к структурным – не выделяясь в отдельную фазу, совместимый олигомер встраивается в структуру образующейся сетки.

В таблице 1 представлены свойства синтезированной эпоксифосфазеновой смолы марки PNA-1-50.

Таблица 1. Свойства эпокси фосфазеновой смолы марки PNA-1-50

Наименование параметра	Значение параметра
Средняя функциональность смеси	2,6
Средняя функциональность фосфазенового компонента	5,0
Содержание фосфора / азота / хлора в смеси, %	3,1 / 1,4 / менее 1,4
Содержание летучих веществ, %	менее 1
Содержание эпоксидных групп, %	17 – 18
Молекулярная масса	900
Содержание эпокси фосфазена, %	50
Вязкость при температуре 20 °С, Па·с	440

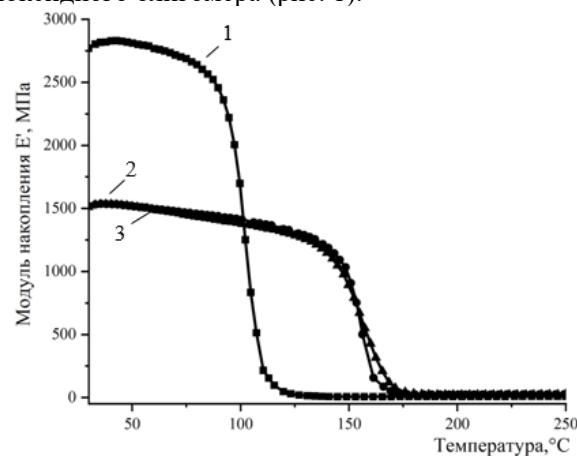
Эпокси фосфазен смешивали с эпоксидным олигомером при температуре 90 °С до состояния однородной смеси. Далее композиции вакуумировали при температуре 90 °С в течение 3 часов. Рассчитанное количество отвердителя вводили порционно при постоянном перемешивании при помощи верхнеприводной мешалки с частотой 190 оборотов в минуту при 60 °С, чтобы избежать преждевременного отверждения системы. Отверждение проводили ступенчато с конечной температурой 180 °С в термошкафу. Образцы отвержденных связующих получали методом литья во фторопластовые формы, которые предварительно подогревали до 60 °С с целью лучшего распределения композиций.

Были получены и испытаны составы с различным соотношением ЭД-20 к PNA-1-50. Критериями для выбора оптимального содержания эпокси фосфазеновой смолы в связующем служили параметры ударной вязкости и температуры стеклования.

Как видно из представленных данных, ударная вязкость исходных смол ЭД-20 и PNA-1-50 составляет 4,6 и 4,5 кДж/м² соответственно. При добавлении к эпоксидной смоле модификатора PNA-1-50 в количестве 20 масс. ч. ударная вязкость возрастает до 6,9 кДж/м². Дальнейшее увеличение содержания эпокси фосфазеновой смолы в ЭД-20 также приводит к увеличению сопротивления к удару. Наибольшая ударная вязкость наблюдается у композиции, содержащей 60 масс. ч. модификатора, что коррелируется с результатами, полученными на аналогичных связующих с другими системами «горячего» отверждения [6, 7].

Методом исследования температуры стеклования был выбран метод динамического механического анализа (ДМА) в режиме трехточечного изгиба в интервале температур 30-250 °С на приборе NetzschEplexor 9 согласно ГОСТ Р 56753-2015. Данный метод является чувствительным методом определения температур стеклования, подходящим для изучения отвержденным полимерных систем и композиционных материалов. Измерения проводили в атмосфере воздуха со скоростью нагрева 5 °С/мин.

Добавление модификатора в количестве 60 масс. ч. к эпоксидной смоле приводит к снижению модуля накопления и повышению температуры стеклования ввиду того, что температура стеклования эпокси фосфазеновой смолы выше, чем у немодифицированного эпоксидного олигомера (рис. 1).

Рис. 1. Зависимость модуля накопления (E') от температуры для составов;

1 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + Бензам АБА (24,4 масс. ч.);

2 – ЭД-20 (100 масс. ч.) + ЭФФ (60 масс. ч.) + Бензам АБА (37,84 масс. ч.);

3 – ЭФФ (100 масс. ч.) + Бензам АБА (22,4 масс. ч.).

Молекулярная масса участка цепи между сшивками была рассчитана по формуле (1):

$$M_0 = 3\rho RT / E'_\infty, (1)$$

где E'_∞ – модуль высокоэластичности, МПа;

ρ – плотность образца, г/см³;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура, К;

M_0 – молекулярная масса участка цепи между сшивками, г/моль.

В свою очередь, плотность сшивки определяли по формуле (2):

$$N_c = \rho / M_0, (2)$$

где ρ – плотность образца, г/см³;

M_0 – молекулярная масса участка цепи между сшивками, г/моль.

Для сравнительного анализа данные сведены в таблицу 2.

Таблица 2. Значения модуля высокоэластичности, молекулярной массы участка цепи между сшивками и плотности сшивки

Содержание компонентов в композиции, масс. ч.			E'_∞ , МПа	M_0 , г/моль	$N_c \cdot 10^2$, моль/см ³
ЭД-20	PNA-1-50	Бензам АБА			
100	-	24,4	9	1670	0,07
-	100	22,4	23	600	0,18
100	60	37,4	25	551	0,20

По результатам динамического механического анализа видно, что температура стеклования композиции ЭД-20 (100 масс. ч.) + PNA-1-50 (60 масс. ч.) +

Бензам АБА (37,84 масс. ч.) составляет 155 °С. Температура стеклования исходных смол ЭД-20 и PNA-1-50 с отвердителем Бензам АБА составляет 110 и 160 °С соответственно.

При введении модификатора в связующее не происходит снижения плотности сшивки и температуры стеклования. Поэтому нет оснований связывать рост ударной вязкости с недоотверждением связующего. Очевидно, фрагменты трехмерной сетчатой структуры, образующиеся при введении эпокси фосфазена PNA-1-50 в эпоксидную матрицу, могут являться диссипаторами энергии ударного воздействия.

Заключение

Таким образом, по данным динамического механического анализа установлено, что введение эпокси фосфазенового модификатора в смолу ЭД-20 способствует повышению температуры стеклования в сторону отвержденной эпокси фосфазеновой смолы, также наблюдается повышение ударной вязкости. Вероятно, «рыхлые» фрагменты преобладают в системах, содержащих 60 масс. ч. PNA-1-50 на 100 масс. ч. ЭД-20, что и способствует диссипации энергии удара и повышению ударной вязкости.

Список литературы

1. Malakhovskii, S.S., Tarasov, I.V., Kostromina, N.V., Olikhova Yu.V., Kravchenko T.P., Gorbunova I.Yu. A Study of the Chemical Resistance and Fire Resistance of Epoxy Binders Modified with Epoxyphosphazene // Polymer Science, Series D. 2024. Vol. 17. pp. 836–842. DOI: 10.1134/S1995421224701430.
2. Биличенко Ю.В., Зыонг Т.Н., Лось Н.С., Сиротин И.С., Киреев В.В., Филатов С.Н. Фосфазеносодержащие эпокси диановые олигомеры // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 1. С. 42-47.
3. Onuchin D.V., Sirotin I.S., Sarychev I.A., Borno-suz N.V., Kireev V.V., Gorbunova I.Y., Gorbatkina Y.A. Physicochemical properties of epoxy composites modified with epoxyphosphazene // Polymer Science, Series B. 2019. Vol. 61. Iss. 3. P. 286-293.
4. Bilichenko Y.V., Nguyen D.T., Lobova Y.V., Polyakov V.A., Sirotin I.S., Filatov S.N., Kireev V.V., Borisov R.S. Oligomeric hydroxyaryloxyphosphate based on resorcinol // Polymer Science, Series B. 2019. Vol. 61. Iss. 3. P. 309-313.
5. Сиротин И.С., Биличенко Ю.В., Бригаднов К.А., Киреев В.В., Прудсков Б.М., Борисов Р.С. Одностадийный синтез фосфазеносодержащих эпоксидных олигомеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2014. Т. 56. № 4. С. 423-428.
6. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Малышева Г.В. Свойства эпоксидных связующих, содержащих эпокси фосфазеновый модификатор // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 2. С. 26-32.
7. Малаховский С.С., Тарасов И.В., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Онучин Д.В., Малышева Г.В. Свойства связующих на основе фосфазен-содержащего эпоксидного олигомера // Химическая промышленность сегодня. 2024. № 3. С. 57-62.

УДК 577.114.4.615.31

Мясникова М.Е., Костандян Е.С., Дятлов В.А.

Синтез полимеров носителей на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, содержащих боковые этил-2-цианоакрилатные заместители

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

marymyasnikova2002@mail.ru.

Костандян Ева Самвеловна – аспирант 2 года кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

Разработан способ синтеза полимеров на основе окисленной карбоксиметилцеллюлозы и этил-2-цианоакрилата, имеющих гребнеобразное строение. Окисленную карбоксиметилцеллюлозу получали по реакции периодатного окисления. Количественное содержание поли-2-цианоакрилатных фрагментов в полимерах было рассчитано по результатам элементного анализа. Методом ИК-спектроскопии установлена химическая структура синтезированных образцов. Благодаря наличию реакционноспособных альдегидных групп в структуре, синтезированные полимеры являются перспективными при создании современных полимерных носителей физиологически активных соединений.

Ключевые слова: окисленная карбоксиметилцеллюлоза, этил-2-цианоакрилат, гребнеобразные полимеры.

Synthesis of polymer carriers based on dialdehyde carboxymethylcellulose with side-chain ethyl 2-cyanoacrylate fragments

Myasnikova M.E., Kostandyan E.S., Dyatlov V.A.

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

A method for synthesizing copolymers based on oxidized carboxymethylcellulose and ethyl-2-cyanoacrylate, which have a comb-shaped structure, has been developed. Oxidized carboxymethylcellulose was obtained by periodate oxidation. The poly-2-cyanoacrylate fragments quantitative content in the polymers was calculated based on the results of elemental analysis. The chemical structure of the synthesized samples was determined by IR-spectroscopy. Due to the presence of reactive aldehyde groups in the structure, the synthesized polymers are promising for the creation of modern physiologically active compounds polymer carriers.

Keywords: oxidized carboxymethylcellulose, ethyl-2-cyanoacrylate, comb-shaped polymers.

Введение

В настоящее время особенно актуальным является разработка новых способов синтеза полимерных носителей, способных обеспечивать эффективный транспорт лекарственных средств внутрь живой клетки за счет взаимодействия с клеточной мембраной. Такое взаимодействие с билипидным слоем мембраны живой клетки позволяет качественно осуществлять процесс трансмембранной доставки лекарственных средств и других ферментативно нестойких соединений [1]. При этом происходит временный разрыв клеточной мембраны, который не приводит к ее полному разрушению с потерей своих основных функций.

Диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза (ДАКМЦ) находит широкое применение в биомедицине благодаря биосовместимости, биоразлагаемости, простоте синтеза и контролируемым химическим и физическим характеристикам [2]. Она может быть химически связана с различными соединениями, например, биополимерами, биоактивными веществами, ферментами, антибактериальными агентами и др., способствуя биодоступности и устойчивому высвобождению этих веществ, что позволяет использовать ее в качестве перспективного носителя широкого круга разнообразных соединений.

Периодатное окисление исходной карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) является наиболее простым и удобным с практической точки зрения метода синтеза

ДАКМЦ, позволяющего формировать в основной цепи полисахарида необходимые сайты для ковалентного связывания различных физиологически активных соединений.

Экспериментальная часть

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению структуры гребнеобразных полимеров (ГОП), полученных на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и этил-2-цианоакрилата. ДАКМЦ получали по методике, описанной ранее в работе [3]. В качестве окислителя при синтезе окисленной КМЦ использовали метапериодат натрия.

Химическое строение продуктов реакции изучали методами ИК-спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре фирмы «Nicolet» модели «IR-380» (США). Процент окисленных звеньев в полимере (степень окисления ($\gamma_{\text{ок}}$)) определяли с помощью метода обратного йодометрического титрования. Весовое содержание этил-2-цианоакрилатной фракции в синтезированном гребнеобразном сополимере рассчитывали по результатам элементного анализа на азот на автоматическом анализаторе элементного состава «Elementar» модели «Vario MICRO cube» (Германия) с использованием калибровочного графика.

Обсуждение результатов

Синтез ГОП проводили в водном растворе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы с $M_n = 150$ кДа и со степенью карбоксиметилирования ($\gamma_{\text{карб}}$) 80% по механизму анионной полимеризации. Схема синтеза

гребнеобразного сополимера представлена на рисунке 1.

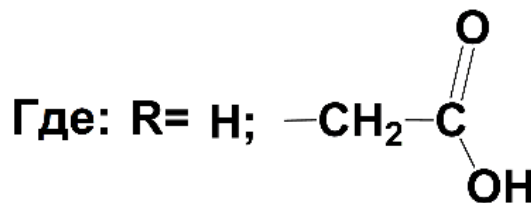
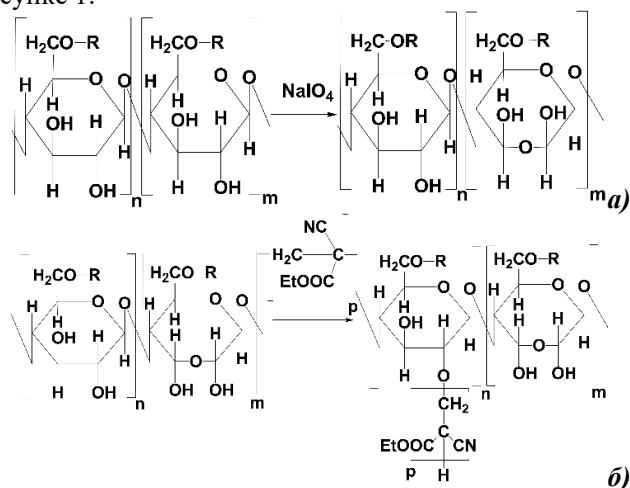


Рис. 1. Синтез гребнеобразного сополимера: а) окисление КМЦ периодатом натрия; б) взаимодействие окисленной КМЦ с этил-2-цианакрилатом.

Синтез проводили при разном мольном соотношении исходных компонентов (таблица 1).

Таблица 1. Синтез ГОП на основе ДАКМЦ и ПЭЦА

№	Образец	$\gamma_{\text{ок}}$ ДАКМЦ, %	ДАКМЦ:ПЭЦА	n (ДАКМЦ), ммоль	n (ПЭЦА), ммоль
1	DACE-6 1	6	1:1	0.96	1.91
2	DACE-6 2		1:2		3.82
3	DACE-6 3		1:3		5.73
4	DACE-8 1	8	1:1	0.95	1.91
5	DACE-8 2		1:2		3.82
6	DACE-8 3		1:3		5.73
7	DACE-15 1	15	1:1	0.95	1.90
8	DACE-15 2		1:2		3.80
9	DACE-15 3		1:3		5.70
10	DACE-33 1	33	1:1	0.94	1.87
11	DACE-33 2		1:2		3.74
12	DACE-33 3		1:3		5.61

В зависимости от соотношения ДАКМЦ к окислителю и времени проведения реакции периодатного окисления возможно получать полимеры с различным содержанием окисленных фрагментов в цепи. Таким образом можно эффективно влиять на количество ковалентно связанных физиологически активных веществ на образующиеся в результате окисления альдегидные группы полимера-носителя.

Известно, что окисленные по реакции Малапрада звенья ДАКМЦ замкнуты в полуацетальные циклы и не содержат в своем составе свободные альдегидные группы [4]. Таким образом, на ИК-спектре возникает полоса поглощения валентных колебаний С-О-С группы семичленного цикла 888.6 см^{-1} (рис. 2).

На ИК-спектре синтезированного гребнеобразного сополимера четко прослеживается характеристический пик валентных колебаний С=N группы в области 2250.3 см^{-1} , что свидетельствует о присоединении фрагментов полиэтил-2-цианоакрилата к ДАКМЦ (рис. 2).

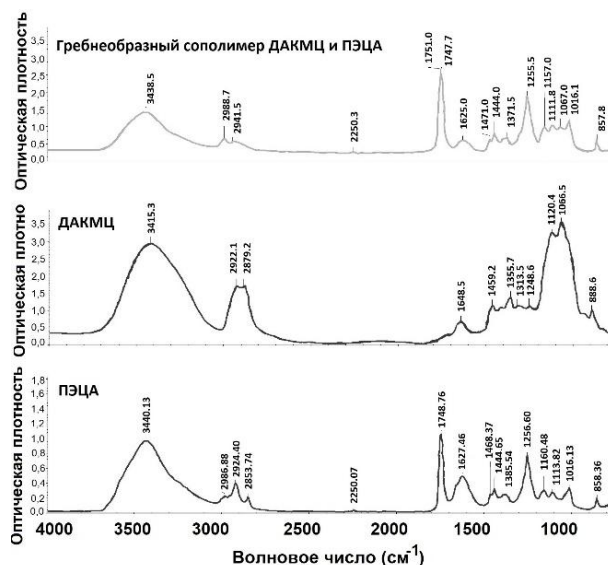


Рис. 2. ИК-спектры ГОП, исходных диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и ПЭЦА соответственно.

Массовое содержание этил-2-цианакрилатной фракции в полимере было рассчитано графически с помощью калибровочной зависимости по данным о

содержании азота в образце, полученные при элементном анализе лиофилизированного полимера (рис. 3).

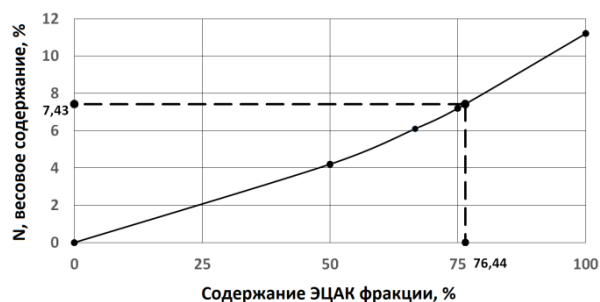


Рис. 3. Калибровочный график для расчета массового содержания этил-2-цианакрилатной фракции в образце гребнеобразного полимера.

Весовое содержание ЭЦАК фракции в образце составляет 76,44%.

Заключение

Таким образом, в работе по механизму анионной полимеризации впервые синтезированы полимерные носители лекарственных средств на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы разных степеней окисления и полиэтил-2-цианакрилата. Благодаря наличию окисленных циклов такие полимеры-носители способны к ковалентному связыванию различных физиологически активных веществ. В свою очередь,

наличие привитых боковых цианакрилатных фрагментов может обеспечить взаимодействие гребнеобразного полимера с плазмолеммой эукариотических клеток. Полимеры такого строения обладают огромным потенциалом применения в создании современных трансмембранных систем доставки различных лекарств, генов и др.

Список литературы

1. Dyatlov V., Seregina T., Derevin E. et al. First comb-like copolymer of poly(ethyl-2-cyanoacrylate) grafted as a side-chain to macromolecule of polysaccharide // *Mendeleev Communications*. 2024. Vol. 34. № 6. P. 881-883.
2. Гумникова В.И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения: дис...к.х.н.: 02.00.06. РХТУ, Москва, 2014. 137 с.
3. Костандян Е.С., Сатаева А.Р., Цырульников С.А., Шпорта Е.Ю., Дятлов В.А. Влияние pH среды на продукты гомогенного периодатного окисления карбоксиметилцеллюлозы // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36. № 6. С. 48–50.
4. Dyatlov V.A. et al. Study of the chemical structure of dialdehyde carboxymethyl cellulose produced by periodate oxidation under different conditions // *International Polymer Science and Technology*. 2015. Vol. 42. № 4. P. 19-26.

УДК 678.742.3.001.73

Немочкин М.Ю., Тихонов Н.Н., Шаманаев Д.Л.

Антиблокирующие добавки на основе полидиметилсилоксанов

Немочкин Михаил Юрьевич – студент группы ТМ-40 кафедры технологии переработки пластмасс; nemochkinm@mail.ru.

Тихонов Николай Николаевич – к.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Шаманаев Дмитрий Леонидович, генеральный директор ООО «Остров Арт».

ООО «Остров Арт»,

Россия, Москва, 101000, Девяткин пер., д. 2.

Предложена и апробирована элементарноорганическая комплексная слип-антиблокирующая добавка на основе полидиметилсилоксана для использования в различных пленках на основе полиолефинов. Представлены результаты физико-механических и оптических исследований пленок из гомополипропилена с полидиметилсилоксана-60000. Показана возможность их применения при производстве биаксиально-ориентированных полипропиленовых пленок. Данное исследование проводилось в компании «Остров Арт».

Ключевые слова: слип-антиблокирующая добавка, полипропилен, полидиметилсилоксан, пленки.

Anti-blocking additives based on polydimethylsiloxanesNemochkin M.Y.¹, Tihonov N.N.¹, Shamanayev D.L.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²LLC «Ostrov Art», Moscow, Russian Federation

An organoelement complex slip-antiblocking additive based on polydimethylsiloxane for use in various polyolefin-based films has been proposed and tested. The results of physico-mechanical and optical studies of homopolypropylene films with polydimethylsiloxane-60000 are presented. The possibility of their application in the production of biaxially oriented polypropylene films is shown. This study was conducted at the «Ostrov Art» company.

Keywords: slipanti-blocking additive, polypropylene, polydimethylsiloxane, films.

Введение

Антиблокирующие добавки используются для предотвращения слипания полимерных пленок в рулонах за счет уменьшения площади контакта между слоями путем формирования на поверхности изделия шероховатости. В настоящее время все известные и наиболее распространённые антиблокирующие добавки состоят из минеральных компонентов, которые обладают большой жесткостью (по шкале Мооса натуральный диоксид кремния, например, 6-7, пирогенный и осажденный 4-5) и потому вызывают абразивный износ оборудования при переработке, значительно сокращая его эксплуатационный ресурс. Данные добавки отрицательно влияют на технологию процесса экструзии пленок, появляются пульсации давления и, соответственно, производительности. значительно растёт энергопотребление. Для обеспечения необходимого уровня скольжения (коэффициент трения 0,1-0,2) и усилия деблокирования (около 1,0 н) антиблоки используются в сочетании со слипами (олеаидами, эрукаидами).

В данной работе исследованы в качестве комплексной слип-антиблок добавки полидиметилсилоксаны (ПДМС) различной молекулярной массы. Эти вещества обеспечивают необходимый уровень потребительских свойств пленок и относятся к категории мягких, энерго-ресурсосберегающие добавок, исключая абразивный износ оборудования, уменьшающих энергопотребления.

Известно применение ПДМС в составе С2-С3 полимеров, подвергнутых окислению, которые используются в качестве слоев в производстве многослой-

ных и пузырчатых полимерных пленок. Необходимый уровень герметичности (барьерности) создается методом холодного уплотнения.

С2-С3-полимеры — это неупорядоченные сополимеры, получаемые путём полимеризации пропилена и этилена. Например, по патенту RU2676711C1, описана композиция такого сополимера, предназначенная для упаковки пищевых продуктов и медицинских изделий. Она содержит три полимерные фракции (А, В и С) с различным содержанием сомономеров. Композиция предпочтительно является монофазной и не содержит эластомерные (со)полимеры, такие как этиленпропиленовый каучук, образующие включения для улучшения механических свойств.

Целью разработки и внедрения в промышленность добавок ПДМС является:

- снижение затрат на обслуживание и замену комплектующих перерабатывающего оборудования;
- уменьшение энергопотребления оборудования производственных процессов.

Экспериментальная часть

В работе использовались гомополипропилен Н 031 PP BF/3 производства компании «Сибур, полидиметилсилоксаны различной вязкости от 60000 до 1 млн. (CAS 63148-62-9), плотность 0,97 г/см³, показатель преломления 1,403 производства компании «Dow». В качестве аналога использовалась слип-антиблокирующая силоксансодержащая добавка PL 2580 SC производства компании Schulmann (США).

Коэффициент трения определялся согласно ГОСТ 27492-87 (МЭК 648-79). Коэффициент трения высчитывался по отношению силы трения к нормальной силе, действующей перпендикулярно поверхностям

пленок, находящимся в контакте, которые являются мерой относительного усилия, с которым пленка одного материала скользит по соприкасающейся поверхности такого же материала. Статический или начальный коэффициент трения связан с измеренной силой, необходимой для начала движения одной поверхности по другой. Кинетический коэффициент трения или коэффициент трения скольжения связан с

силой, необходимой для поддержания такого движения во времени.

Результаты и обсуждение

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, значения коэффициента трения (кинетического и статического), во-первых, находятся на уровне требований технических условий и заметно ниже в сравнении с аналогом как в динамике, так и в статике.

Таблица 1. Динамика изменения фрикционных свойств полипропиленовых пленок базового состава и опытных образцов с антиблокирующей добавкой ПДМС - 60000

Наименование показателей	Норма по ТУ	Базовый образец			ПДМС - 60000		
		выпуск	через 3 суток	через 14 дней	выпуск	через 3 суток	через 14 дней
Кинетический коэффициент трения (OUT / OUT)	0,25	0,238	0,219	0,214	0,234	0,206	0,203
Статический коэффициент трения (IN / IN)	-	0,432	0,435	0,387	0,434	0,318	0,31

Оптические свойства полипропиленовых пленок базового и опытного составов оценивались по сравнению показателей мутности и блеска и внешнему виду

пленочного полотна. Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что оптические свойства опытных пленок остаются на уровне ТУ (таблица 2).

Таблица 2. Динамика изменения оптических свойств полипропиленовых пленок базового состава и опытных образцов с антиблокирующей добавкой ПДМС - 60000

Наименование показателей	Норма по ТУ	Базовый образец			ПДМС-60000		
		выпуск	через 3 суток	через 14 дней	выпуск	через 3 суток	через 14 дней
Мутность, %, не более	2,5	1,8	1,7	1,6	1,7	1,7	1,7
Блеск (20°), %, не менее	50	101	101	100	101	100	102
Блеск (45°), %, не менее	85	95	95	94	93	93	95
Внешний вид пленочного полотна (п.1.1-п.1.4 действующих ТУ)	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ	Соответствует ТУ

Влияние антиблокирующих добавок на физико-механические свойства полипропиленовых пленок и динамику их изменения во времени и характеристики свариваемости пленок базового и опытного состава с полидиметилсилоксаном в качестве антиблокирующей добавки представлены в таблице 3.

Полимерные пленки являются полупродуктом для производства упаковочных материалов различ-

ного вида, при изготовлении которых важным показателем является свариваемость пленок, которую оценивали по величине прочности сварного соединения и диапазону температур сварки (разнице между максимальной и минимальной температурами, при которых в данных условиях возможно получение сварного соединения).

Таблица 3. Динамика изменения физико-механических свойств полипропиленовых пленок базового состава и опытных образцов с антиблокирующей добавкой ПДМС - 60000

	Норма по ТУ	Базовый образец			ПДМС-60000		
		выпуск	через 3 суток	через 14 дней	выпуск	через 3 суток	через 14 дней
Прочность при разрыве в продольном направлении, МПа, не менее	150	166	169	170	168	167	169
Прочность при разрыве в поперечном направлении, МПа, не менее	260	285	267	278	300	293	302
Относительное удлинение при разрыве в продольном направлении, %, не более	180	175	168	175	172	166	179
Относительное удлинение при разрыве в поперечном направлении, %, не более	65	58	56	52	63	62	63
Минимальная температура сваривания, 105 °С	105	105	105	105	105	105	105
Усадка при 120 °С, 5 мин в продольном направлении, %	6,5 - 9	7,3	7,3	7,1	7,6	7,4	7
Усадка при 120 °С, 5 мин в поперечном направлении, %	6,5 - 9	7,4	7,3	7,0	7,7	7,5	7,2
Модуль упругости при растяжении в продольном направлении, МПа, не менее	-	1 567	1 855	1 940	1 399	1 262	1 798
Модуль упругости при растяжении в поперечном направлении, МПа, не менее	-	3 127	3 269	4 064	2 843	2 356	4 267
Прочность сварного соединения при минимальной температуре, Н/15мм	-	2,2	2,3	2,5	2,3	2,3	2,5
Прочность сварного соединения, 115 °С, 1 бар, 1 сек, Н/15мм, не менее	2,5	3,0	2,6	2,7	3,4	2,6	2,7

Сравнительный анализ результатов показывает, что физико-механические свойства опытных образцов пленок в целом остаются на уровне ТУ, а в ряде случаев превосходят их и базовые значения.

Заключение

Результаты исследования показали, что СК на основе ПП, в котором в качестве слип-антиблокирующей добавки использовался ПДМС-60000, может быть использован при производстве одно- и многослойных полимерных пленок. Свойства пленок соответствуют требованиям ТУ. Использование данного СК не вызывает износа оборудования, обеспечивает высокий уровень ресурсо- и энергосбережения.

Список литературы

1. Цвайфель Х, Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам. Справочник / пер. с англ. 6-го изд.

под.ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 567-587 с.

2. Узденский В.Б. Модификация полимерных материалов: Практическое руководство для технолога. – 2-е изд., испр. и доп.-Санкт-Петербург: ЦОП «Профессия», 2021. 89-91 с.

3. Florke O.W., Graetsch H., Brunk F., Benda L., Paschen S. et. al. Silica / Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2000. 87 p. DOI: 10.1002/14356007.a23_583

4. Silica, Some Silicates, Coal Dust and para-Aramid Fibrils / IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. 1997. Vol. 68. IARC, Lyon (France). 521 p.

5. Longmoore K. Cold seal release films and methods of making same United States Patent No. 7,569,279, B2. Aug. 4, 2009. 8 p.

УДК 678.675

Плешкевич Д.В., Осипчик В.С., Пискарев Н.А., Киселёва Н.С., Коробко Е.А., Алексеев А.А.

Модификация смеси акрилонитрилбутадиенстирольного пластика с полиамидом малыми добавками эпоксидного олигомера

Плешкевич Дмитрий Владиславович – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;
e-mail: pleshkevich.2015@mail.ru.

Осипчик Владимир Семёнович – д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Пискарев Никита Алексеевич – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Киселёва Надежда Сергеевна – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

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

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

Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Тульская область, г. Новомосковск, 301655, ул. Дружбы, дом 8.

Изучено влияние добавок эпоксидного олигомера (0,5, 1,0 и 1,5 %) на физико-механические свойства эквивалентной смеси полиамида и акрилонитрилбутадиенстирольного пластика. Установленный характер формирования значений показателя текучести расплава указывает на протекание химических реакций между компонентами в процессе переработки и увеличение брутто молекулярной массы смеси. Композиция, содержащая 1,5 % сверх 100 % смеси пластиков, не подлежит переработки методами экструзии и литья под давлением. Введение до 1,0 % эпоксидного олигомера в состав смеси не оказывает существенного влияния на поведение материала при растяжении и ударе по Изоду.

Ключевые слова: полиамид, акрилонитрилбутадиенстирол, смеси, модификация, эпоксидные смолы, свойства.

Modification of a mixture of acrylonitrile butadienestrole plastic with polyamide by small additives of epoxy oligomers

Pleshkevich D.V.¹, Osipchik V.S.¹, Piskarev N.A.², Kiseleva N.S.², Korobko E.A.², Alekseev A.A.²

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

²Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russian Federation

The effect of epoxy oligomer additives (0,5, 1,0 and 1,5%) on the physical and mechanical properties of an equimass mixture of polyamide and acrylonitrile butadiene styrene plastic was studied. The established nature of the formation of melt flow index values indicates the occurrence of chemical reactions between the components during processing and an increase in the gross molecular weight of the mixture. A composition containing 1,5% over 100% of the plastic mixture cannot be processed by extrusion and injection molding. The introduction of up to 1,0% epoxy oligomer into the mixture does not significantly affect the behavior of the material under tension and Izod impact.

Keywords: polyamide, acrylonitrile butadiene styrene, mixtures, modification, epoxy resins, properties.

Введение

Высокая ударопрочность и удовлетворительные другие механические свойства акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков (АБС-пластиков) обеспечили им широкое применение практически во всех сферах деятельности человека: в производстве мебели (столы и столики, стулья и стульчики), в электротехнической и электронной промышленности (корпуса телефонов и смартфонов, компьютеров, телевизоров и пылесосов, лицевые панели стиральных машин и посудомоечных машин, детали холодильников), в автомобильной промышленности (панели приборов, колпаки колёс), в строительстве, в производстве игрушек, различных деталей для медицинской техники и т.д. Новой областью применения является 3D-печать.

В ряду конструкционных термопластов весьма заметен полиамид 6 (ПА-6), получаемый гидролитиче-

ской полимеризацией ε-капролактама. Высокая механическая прочность в сочетании с приемлемой теплоустойчивостью, хорошими антифрикционными, демпфирующими и электроизоляционными свойствами также предопределили широкий спектр его применений. Специфический комплекс свойств полиамида обусловил его применение в производстве беспилотных летательных аппаратов.

Однако, и это вполне естественно, что от каждого из указанных материалов хотелось бы иметь более высоких свойств или, по крайней мере, их сочетания. Такие полимеры сегодня созданы – это смеси АБС-пластик + ПА-6 (АБС/ПА), а по ударной вязкости материалы являются примером синергизма [1]. Марочный ассортимент промышленных марок смесей представлен в таблице 1.

В России материалы на основе смесей АБС/ПА не выпускаются, но имеются доступные мощности по

выпуску базовых компонентов [ПАО «Нижнекамск-нефтехим» (ПАО «СИБУР-Холдинг»), АО «Пластик», г. Узловая, ПАО «КуйбышевАзот», г. Тольятти, ПТК

«Химволокно» ОАО «Гродно Азот», Республика Беларусь].

Таблица 1. Мировой марочный ассортимент смесей АБС/ПА [2, 3]

Бренд	Марка	Производитель
Terblend N	NM-02 EF, NM-11, NM-12, NM-19, NM-19XP, NM-21 EF, NG-02, NG-02 UV, NG-04, Altech PA6+ABS A 1000/500, Altech PA6+ABS A 1000/720 UV	INEOS Styrolution Group GmbH
Schulablend	(ABS/PA) M/MK K2004, (ABS/PA) M/MK SF, (ABS/PA) M/MK NC 800, (ABS/PA) M/MK 20 SF, (ABS/PA) M/MK 6101 GF8 U, (ABS/PA) M/MK 6501 U, (ABS/PA) M/MK 7102 GF20, (ABS/PA) M/MK 6501	A. Schulman Europe
Akromid	B3 CF 30 2 RM-D black (3424), B3 2 RM-D natural (3391)	Akro-Plastic GmbH
Denyl A	Denyl A	Vamp Tech
Generic	ABS+Nylon, ABS+Nylon-Glass Fiber	Generic
Lumid	LW4409A(K), HI5063A(W)	LG Chem Ltd.
Novalloy-A	A5732, A5624, A5734	Daicel Polymer Ltd.
Pentalloy	BS 8 GK30 H natural	Pentac Polymer Ltd.
Scanlon	A 5005B UV, A 5005	Polykemi AB
Techno Alphaloy	MPA1601	Techno Polymer Co. Ltd.
Techniace	TA-1500	Nippon A&L Inc.
Terez	PA/ABS Bkend 2000	Ter Hell Plastic GmbH
Toylac	SX01To	Toray Resin Company
Verolloy	A5624, A5732, A5734, A5736, A5626	PlastxWorld Inc.

Современные смеси АБС+ПА представляют собой материалы сложного состава, включающие компатибилизатор, или один из исходных компонентов предварительно подвергается химической модификации. Однако применение компатибилизаторов и, тем более, химическая модификация базовых полимеров, как правило, стирольной природы, негативно сказывается на стоимости получаемых конечных материалов. Определённый интерес в этой связи представляет исследование возможности получения компатибилизированного материала *in situ* в процессе непосредственной переработки. Такая попытка была предпринята в работе [4] с использованием в качестве целевой добавки известного продукта SMD-7.5.

В настоящей работе по целевому назначению использовали эпоксидную смолу KER-828. Выбор данного продукта был определён ранее установленной возможностью сшивки макромолекул эмульсионного АБС-сополимера, модифицированного малыми добавками эпоксидной смолы SM-828 [5] и диглицидилового эфира этиленгликоля (ДЭГ-1) [6], и предположением дальнейшего протекания химических реакций с участием концевых карбоксильных групп в структуре полиамида при его совместной переработке с АБС.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились эквимассовая композиция эмульсионного гранулированного АБС-2020 (АО «Пластик», ТУ 2214-019-00203521-96) и полиамида Grodnamid - 27 (ПТК «Химволокно», г. Гродно, ТУ РБ 500048054.009-2001) с добавками 0,5, 1,0 и 1,5 % эпоксидного олигомера марки SM-828 (Ю. Корея) сверх 100 массовых частей смеси базовых полимеров.

Материалы для исследований готовили следующим образом. Предварительно ПА и АБС сушили в термошкафу при 80 °С, в течение 4 и 1 часа соответственно. Приготовленные композиции гранулировали

стренговым методом (двухшнековый экструдер SHJ-20, 1 зона атмосферной дегазации, температура расплава 230 °С, 350 об/мин) и перерабатывали литьём под давлением в стандартные образцы при температуре расплава 235 °С (давление литья 90 МПа, время впрыска 1,5 с, выдержка под давлением 60 МПа в течение 5 с, время цикла 60, термопластавтомат SSF-520). Определяли показатель текучести расплава (прибор XRL-400, 230 °С, 5 мин, 2,16 кг), ударную вязкость по Изоду с надрезом (брусек типа 1, надрез тип А по ГОСТ 19109-2017, копёр РКМ-К 5,5), показатели при растяжении (универсальная испытательная машина РКМ 5.1, 50 мм/мин, лопатка типа 2 по ГОСТ 11262-2017) и теплостойкость (ГОСТ 12021-2017). Литьевую усадку фиксировали по соотношениям длин формирующих полостей и получаемых стандартных брусков и лопаток.

Результаты и их обсуждение

Переработка простой смеси АБС/ПА в конечные стандартные образцы не сопровождалась какими-либо особенностями, в отличие от изменения её свойств.

В сравнении с исходным ПА-6, эквимассовая композиция АБС/ПА характеризуется более чем в 3 раза меньшей текучестью, что может явиться следствием интенсивного межмолекулярного взаимодействия в расплаве (таблица 2). Однако в условиях определения ПТР ПА-6 (230 °С, 2,16 кг) АБС-2020 не течёт. Следовательно, при относительно малых напряжениях сдвига АБС-фаза в данных смесях фактически играет роль наполнителя. С учётом роли вязкостей компонентов полимерных смесей в формировании их морфологической структуры [7], в эквимассовой композиции АБС/ПА матричным полимером является ПА. Это положение в данном случае хорошо согласовывается с ударной вязкостью по Изоду исходного ПА и его смесью с АБС-пластиком – получены практически идентичные результаты (таблица 2). Было заметно,

что искусственно созданная трещина распространяется по матричному полимеру. Логичным представлялось снижение деформационной теплостойкости ПА при введении в его состав АБС-пластика, что и показал фактический результат – снижение на 37 °С.

Переработка смеси с добавками 0,5 и 1,0 % KER-828 как и исходной смеси АБС/ПА, прошла при тех же режимах. Однако на стадии экструзии была замечена симбатная взаимосвязь вязкости смеси с содержанием в ней эпоксидного компонента. Попытка гранулирования композиции, модифицированной 1,5 % KER-828, не увенчалась успехом вследствие уже существенного

повышения вязкости расплава. Визуальные наблюдения конкретизируются результатами определения показателя текучести гранул (таблица 2): введение уже 0,5 % SM-828 в состав смеси АБС/ПА приводит к снижению их текучести в 2 раза, а в присутствии большего количества модифицирующей добавки – в 12 раз. Полученный результат мы связываем с увеличением молекулярной массы компонентов АБС-сополимера, полимера полиамида и синтезом блок-сополимеров, где связывающим мостиком являются макромолекулы эпоксидного олигомера.

Таблица 2. Свойства смесей АБС/ПА с добавками SM-828

Показатель	АБС-2020	ПА-6	Содержание SM-828, %/100 АБС/ПА		
			0	0,5	1,0
Показатель текучести расплава (220 °С, 10 кг, 10 мин), г/10мин.	10,2	20,8	6,0	3,1	0,5
Ударная вязкость по Изоду с надрезом, кДж/м ²	50,1	2,9	2,1	1,5	1,5
Деформационная теплостойкость, °С	–	105	68	62	63
Предел текучести при растяжении, МПа	38,9	66,1	53,0	60	55
Удлинение при пределе текучести, %	4	6	5	5	5
Прочность при разрыве, МПа	27,8	37,0	38,0	40	38
Удлинение при разрыве, %	23	28	14	31	19
Усадка по бруску, %	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2
Усадка по лопатке, %	0,5	0,6	0,5	0,6	0,6

Участие АБС и ПА в тех или иных реакциях должно было сказаться и на других свойствах их смеси. Однако, эквивалентная композиция АБС/ПА демонстрирует в целом вполне стабильный комплекс физико-механических свойств независимо от апробированного содержания эпоксидной добавки (таблица 2). Отмечаемое при этом падение ударопрочности на 30 % указывает и на частичную сшивку макромолекул смеси АБС/ПА.

Заключение

Показатели прочности при растяжении эквивалентной смеси АБС/ПА формируются, по сути, по аддитивному закону. Ударопрочность смеси по Изоду с надрезом в сравнении с исходным АБС-2020 почти в 24 раза меньше, чем у АБС-2020 и даже ниже, чем у ПА. Введение эпоксидного олигомера в состав смеси АБС/ПА заметно сказывается только на снижении её текучести. Ожидаемых результатов получить пока не удалось, но их комплексный анализ свидетельствует о целесообразности продолжения работ в данном направлении.

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

Список литературы

1. Terblenl N. Plastics Plus. Акрилонитрил/Бутадиен/Стирол полимер и Полиамид (ABS+PA). BASF.RU, сентябрь 2007. 24 с.

2. ABS+PA6 [Электронный ресурс] / ALBIS Distribution GmbH & Co. KG: сайт. URL: <https://www.albis.com/en/products/product-search/#/?polymer=4-17> (дата обращения 18.05.2025).

3. АБС+ПА [Электронный ресурс] / Susheng Import & Export Trading: сайт. URL: <https://russianpolymer.com/search?keywords=ABS%2BNylon> (keywords=ABS%2FPA, keywords=ABS%2BPA), https://russianpolymer.com/plas/O86dgg_Lumid-HI5006A-W- (дата обращения 18.05.2025).

4. Алексеев П.А., Селянин М.М., Осипчик В.С., Алексеев А.А. Модификация смесей АБС-2020 с полиамидом 6 // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. № 3. С. 73-76.

5. Плешкевич Д.В., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С. Устранение запаха эмульсионных акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков / Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37. № 6. С. 103-105.

6. Плешкевич Д.В., Пальникова В.А., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С. Влияние малых добавок диглицидилового эфира диэтиленгликоля на свойства акрилонитрилбутадиенстирольного сополимера / Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. 38. № 6. С. 71-75.

7. Основы технологии переработки пластмасс / С.В., Власов [и др.]. Под ред. В.Н. Кулезнёва и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с.

УДК 678.7

Романов А.А., Костромина Н.В., Горбунова И.Ю.

Аспекты технологии вулканизации фторсилоксановых эластомеров

Романов Алексей Анатольевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс; Костромина Наталья Васильевна – к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс; kostromina.n.v@muctr.ru

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс. ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева».

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

Исследована возможность использования резиновой смеси на основе фторсилоксанового каучука для изготовления уплотнителей. Отработана технология изготовления уплотнителей на основе фторсилоксанового каучука и исследованы свойства вулканизатов. Показана возможность использования полученных композиций в авиационно-космической, химической и нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: фторсилоксановый каучук, резиновая смесь, вулканизация, уплотнители.

Aspects of vulcanization technology of fluorosiloxane elastomers

Romanov A.A., Kostromina N.V., Gorbunova I.Yu.

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

The possibility of using a rubber compound based on fluorosiloxane rubber for the manufacture of seals is investigated. The technology of manufacturing seals based on fluorosiloxane rubber has been developed and the properties of vulcanizates have been studied. The possibility of using the obtained compositions in the aerospace, chemical and oil and gas industries is shown.

Keywords: fluorosiloxane rubber, rubber compound, vulcanization, seals.

Введение

Фторкаучуки нашли наиболее широкое применение в огромном количестве изделий, для которых требуются высокие эксплуатационные характеристики. Фторэластомеры обеспечивают надежность в течение длительного времени даже в агрессивных средах. Атом фтора, заменяющий атом водорода в алифатической углеродной цепи, обуславливает очень высокую термическую и химическую стабильность полимера. Фторполимеры характеризуются большей термической стойкостью по сравнению с углеводородными аналогами [1-3]. Одной из причин этого является повышенная прочность связи С-С между фторированными атомами углерода.

В последние десятилетия наблюдается устойчивый рост интереса к полимерным материалам, применяемым в уплотнительных системах, к эластомерам, работающим в экстремальных условиях. Основными требованиями к резиновым уплотнителям являются стойкость к высоким и низким температурам, агрессивным химическим средам, озону, радиации, а также стабильность свойств в течение длительного срока службы. Наиболее перспективными материалами для этих целей признаны фторсилоксановые резины. На основе фторсилоксанового каучука изготовлены тепло-морозо-маслостойкие резиновые смеси [3-5]. Наполнителем смеси является, как правило, аэросил.

При этом, для снижения стоимости материалов, наряду с чистыми метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановыми каучуками, могут быть использованы их смеси с диметилсилоксановыми каучуками или сополимеры, содержащие в своем составе как диметилсилоксановые, так и метил(3,3,3-трифторпропил)силоксановые звенья [6]. Использование сополимеров предпочтительнее, т.к. композиции на основе смеси

диметилсилоксанового и метил(3,3,3-трифторпропил)силоксанового каучуков из-за их плохой совместимости обладают более низкими характеристиками. Вулканизацию фторсилоксановых каучуков осуществляют по перекисному, поликонденсационному или полиаддиционному механизму. Однако, в литературе крайне мало данных о влиянии состава и строения фторсилоксановых каучуков, различных наполнителей и добавок, а также режимов и способов вулканизации на свойства образующихся резин. Ограничена также информация о композициях на основе низкомолекулярных фторсилоксановых каучуков, вулканизуемых по реакции гидросилилирования, и представляющих большой интерес для интенсивно развивающихся литьевых технологий производства резин.

Экспериментальная часть

Вулканизацию резиновой смеси проводили в две стадии: первая – протекает в форме, вторая – заключается в дополнительной термообработке в термостате. Основной процесс вулканизации происходит в пресс-формах. Вальцевание производят на резиномесительных вальцах, после вулканизируют резину на вулканизационном гидравлическом прессе. При предварительной вулканизации под давлением применяли трет-бутилкумилперекись и перекись дикумила вследствие их относительно высокой температуры разложения. В их присутствии вулканизацию проводили при 150-170 °С.

Процесс изготовления материалов при помощи вулканизационного пресса состоит из следующих этапов: на разогретой до нужной температуры нагревательной плите пресса размещается подготовленная пресс-форма и разогревается до нужной температуры. В пресс-форму закладываются заготовки из резины, после чего пресс запускают, и его плиты сходятся, сдавливая пресс-форму. Под действием силы сжатия

сырая резина внутри пресс-формы принимает форму будущего изделия. Далее резина внутри пресс-формы начинает нагреваться и вулканизироваться. По окончании периода температурной выдержки плиты размыкаются и готовые изделия достают из пресс-форм.

После предварительной вулканизации проводили последующую довулканизацию. Она служит в основном для выполнения двух различных задач: 1) удаления летучих компонентов, образовавшихся при разложении перекиси в процессе предварительной вулканизации; 2) обеспечения оптимальных физико-механических или химических свойств вулканизатов. Затем проводили последующую вулканизацию в течение 1-3 ч при 200 °С чтобы удалить все продукты распада перекисей, но при этом обычно еще не достигаются оптимальные физико-механические или химические свойства. Поэтому на практике время довулканизации при указанной температуре составляло 12-18 ч.

Температуру и продолжительность довулканизации определяли предполагаемой областью применения вулканизата и летучестью продуктов распада перекиси.

Характер старения при температурах выше 180 °С определялся суммарным действием двух процессов, различающихся по своей интенсивности. Наблюдалась гидролитическая деполимеризация высокомолекулярного цепного диорганополисилоксана, превращение силоксанового каучука в низкомолекулярные продукты, имеющие характер силиконового масла. Происходило размягчение вулканизата, проявляющееся в понижении эластичности и твердости по Шору.

Вальцевание производили при температуре валков 25 °С. Время вальцевания составляло 5-10 минут. Для равномерного перемешивания резиновую смесь вальцевали с подрезом ножом-скребком не менее 10 раз. Вальцованную смесь можно калибровать или шприцевать. Отдых после калибровки и шприцовки занимал не менее 1 ч до изготовления заготовок.

Работают вальцы по следующему принципу: прижимные винты поднимаются вверх, чтобы установить прижимной вал на требуемую высоту. Параллельно валам располагается вальцуемый лист. Положение прижимного вала регулируется при помощи вращения регулирующих винтов. При вращении приводной рукоятки вальцы приводятся в движение, и материал прокатывается по всей плоскости вальцов. Готовую заготовку извлекают с помощью поднятия прижимного вальца путём вращения прижимных винтов.

Изготовление заготовок проводят методом шприцевания вальцованной смеси. Термин «шприцуется» обозначает возможность изготовления из резиновых смесей шприцованных профильных изделий с последующей вулканизацией. Шприцевание производится на гидропрессе при давлении 25-30 кг/см².

Режимы вулканизации образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Режимы изготовления стандартных образцов

Давление на пресс-форму, МПа (кгс/см ²), не менее	3,4 (35,0)
Температура вулканизации, °С	151 ± 3
Время вулканизации, мин	20 ± 1
Температура термостатирования, °С	200 ± 5
Время выдержки при температуре термостатирования, ч	24,0 ± 0,2

Изменение технологических параметров может существенно влиять на физико-механические свойства резиновых смесей. При выборе оптимальных параметров можно получить смеси с оптимальными свойствами, такими как высокая прочность на разрыв, модуль упругости и удлинение при разрыве, а также стойкость к износу.

Контроль формы сечения колец проводили путем измерения срезов сечения на микроскопе (рисунок 1).

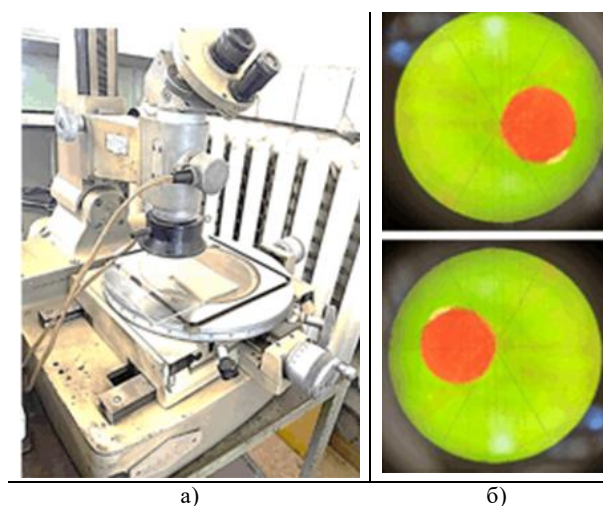


Рис. 1. Контроль формы сечения колец: а) оптический микроскоп БМI-1; б) сечение образца на микроскопе.

Свойства полученных вулканизатов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства резиновых смесей

Относительная остаточная деформация после сжатия	Среда	Воздух
	Температура, °С	200
	Время, ч	24
	Деформация сжатия, %	20
	Значение, %, не более	45
Изменение относительного удлинения после старения	Среда	Воздух
	Температура, °С	200
	Время, ч	72
	Значение, %	от -40 до 10
Изменение массы образца после воздействия среды в течение 24 ч при температуре 150 °С, %	Среда – топливо ТС-1	от 0 до 12

Условия работы полученных уплотнителей представлены в таблице 3.

Таблица 3. Условия работы вулканизатов

Среда	Температура, °C
Воздух с повышенным содержанием озона; воздух с парами топлива и масел	от -55 до +200
Топлива: ТС-1, Т-6, Т-8В; жидкость 7-50С-3	от -55 до +175
Масла: АМГ-10, Б-3В, трансмиссионное для гипоидных передач, трансформаторное, топливо РТ смазки, ЦИАТИМ-221, ВНИИ НП-279, масло ИПМ-10	от -55 до +150
Жидкости полиметилсилоксановые типа ПМС-10	от -55 до +100
Спирт этиловый технический	от -55 до +70

Вулканизированные резиновые смеси сохраняют эластичность в диапазоне температур от -60 до $+250$ °C, обладают высокой термоокислительной и химической стойкостью, а также хорошими диэлектрическими свойствами и, что не маловажно, высокой твердостью.

Заключение

Свойства исследуемых материалов делают их идеальными для использования в авиационно-космической, химической и нефтегазовой промышленности. Маслостойкие резины на основе фторсилоксановых каучуков можно использовать для изготовления герметизирующих прокладок в элементах и узлах (амортизаторы, сальники, манжеты), работающих в среде масла и топлива при повышенных температурах. Срок службы этих деталей в ряде случаев превышает срок эксплуатации самого изделия.

Список литературы

1. Баритко Н.В., Донской А.А., Елисеев О.А. Фторсилоксановые эластомеры и герметики на их основе // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 8. С. 22-30.
2. Внутских Ж.А. Термоокислительная деструкция фторопласта Ф-32Л(В), фторкаучука СКФ-26, фторсилоксанового эластомера СКТФТ-50 // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2011. № 17. С. 236-239.
3. Кузнецова О.В., Донской А.А., Маркин Э.А. Резины на основе фторсилоксановых эластомеров: состояние и перспективы развития // Каучук и резина. 2007. № 3. С. 37-43.
4. Венедиктова М.А., Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Современные тенденции в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S3. С. 17-24.
5. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Регулирование технологических свойств полиорганосилоксанов // Клеи. Герметики. Технологии. 2010. № 10. С. 21-23.
6. Вахрушева Я.А., Смирнов Д.Н., Венедиктова М.А., Евдокимов А.А. Отечественные герметизирующие материалы специального назначения / В сборнике: IV Международный Косыгинский Форум «Проблемы инженерных наук: формирование технологического суверенитета». Сборник научных трудов Международного научно-технического симпозиума «Современные инженерные проблемы ключевых отраслей экономики страны». Москва, 2024. С. 230-234.

УДК 667.657.4

Старостенков А.С., Апанович Н.А.

Огнезащитная эффективность армированного интумесцентного огнезащитного покрытия

Старостенков Антон Сергеевич – аспирант 2 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; anstarostenkov@yandex.ru.

Апанович Николай Алексеевич – к.х.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В настоящей работе изучено влияние армирующих наполнителей и полимерной матрицы методом сканирующей электронно-зондовой микроскопии на огнезащитную эффективность интумесцентного покрытия. Было установлено, что армирующие углеродные наполнители улучшают огнезащитные свойства покрытия. При этом при повышенной концентрации нанонаполнитель может образовывать собственную структуру, что приводит к ослаблению армирующего эффекта.

Ключевые слова: интумесцентные покрытия, углеродные нанотрубки, коэффициент вспучивания, армирование.

Flame-retardant effectiveness of reinforced intumescent flame retardant coating

Starostenkov A.S., Apanovich N.A.

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

In this paper, the effect of reinforcing fillers and a polymer matrix by scanning electron probe microscopy on the flame-retardant effectiveness of an intumescent coating is studied. It has been found that reinforcing carbon fillers improve the flame-retardant properties of the coating. At the same time, with increased concentration, the nanofiller probably forms its own structure, which leads to a weakening of the reinforcing effect.

Keywords: intumescent coatings, carbon nanotubes, swelling coefficient, reinforcement.

Огнезащита строительных конструкций представляет собой широкую систему мероприятий, направленных на обеспечение пожарной опасности зданий и сооружений. Однако применительно к стальным и железобетонным конструкциям понятие «огнезащита» очень часто имеет более конкретное значение – использование огнезащитных покрытий. На сегодняшний день наибольший интерес представляют огнезащитные лакокрасочные материалы, образующие покрытия интумесцентного типа. Отличительной особенностью покрытий на основе таких материалов является то, что под воздействием высоких температур, вызванных горением, покрытия формируют пенококсовый карбонизированный слой, обладающий низкой теплопроводностью, что и обеспечивает временную защиту металлоконструкций при пожаре.

Эффективность огнезащитных свойств пенококсового слоя зависят от следующих факторов [1-2]:

- кинетики и условий образования пенококсового слоя;
- его состава, строения;
- жесткости коксового слоя, его термостабильности и теплопроводности;
- его общей толщины и др.

Изолирующий пенококсовый слой также должен обладать прочностью и стабильностью, что в конечном итоге и определяет его огнезащитные свойства. Для обеспечения этих свойств используется различные армирующие анизотропные наполнители. Наиболее перспективными наполнителями считаются углеродные нанотрубки, так как они термостабильны до предела в 700 °С, а их склонность к образованию межмолекулярных связей, что обеспечивает явление

структурирования в полимерных матрицах, хорошо известна [3, 4].

Экспериментальная часть

Нами было высказано предположение, что в условиях формирования пенококса это явление тоже может иметь место, за счет чего его прочностные характеристики возрастут. Также, не вызывает сомнения, что армирующие эффекты будут определяться концентрацией углеродных нанотрубок в интумесцентном покрытии. Было определено, что при введении углеродных нанотрубок в количестве 0,05% масс. улучшается коэффициент вспучивания покрытия при приложенной нагрузке, что, вероятно, связано с образованием структуры на основе углеродных нанотрубок при термоокислительной реакции формирования пенококса. В качестве параметра для оценки указанных свойств был выбран коэффициент вспучивания [5].

Полученный пенококсовый слой был исследован с помощью метода сканирующей электронно-зондовой микроскопии. Из вспененного кокса вырезали образцы размером 3*3*3 мм, которые изучали с помощью растрового электронного микроскопа. Образцы крепили на графитовый держатель при помощи двухстороннего проводящего скотча, затем обдували слабым потоком воздуха и напыляли на них в вакууме слой углерода толщиной порядка 100–50 Å [6].

Полученные фото представлены на рисунках 1-4.

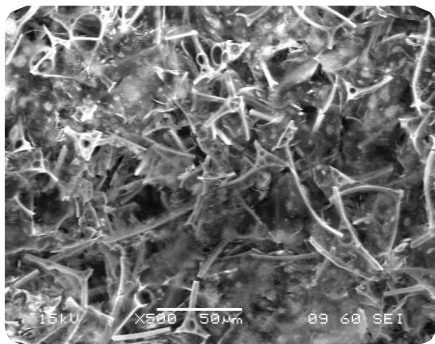


Рис. 1. Электронно-зондовая микроскопия образца пенокосового слоя без углеродных нанотрубок.

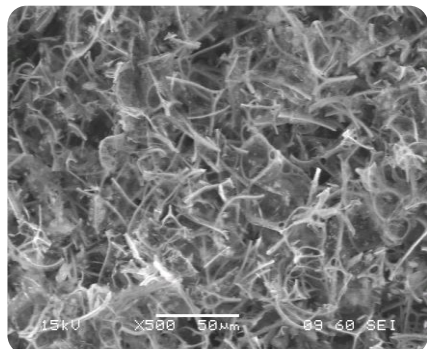


Рис. 2. Электронно-зондовая микроскопия образца пенокосового слоя с содержанием углеродных нанотрубок 0,01%.

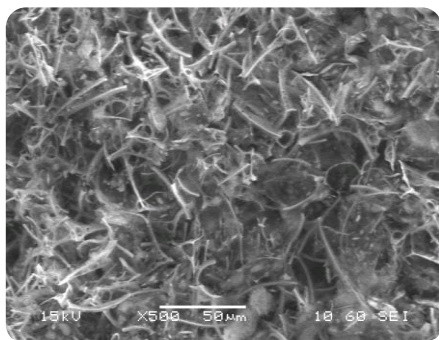


Рис. 3. Электронно-зондовая микроскопия образца пенокосового слоя с содержанием углеродных нанотрубок 0,03%.

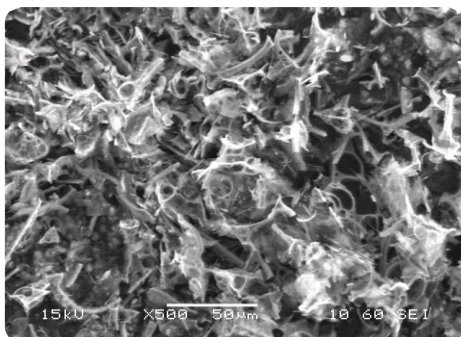


Рис. 4. Электронно-зондовая микроскопия образца пенокосового слоя с содержанием углеродных нанотрубок 0,07%.

Как видно из полученных данных, при введении углеродных нанотрубок в количестве 0,01% масс. образуется наиболее упорядоченная структура пенокосового слоя. При увеличении концентрации структура

разрушается на отдельные агломераты. Однако следует отметить, что коэффициент вспучивания, который определяется при оценке покрытий, является качественной характеристикой огнезащитного покрытия. Основной характеристикой покрытия является его огнезащитная эффективность.

Известно, что при воздействии температуры нагрева около 250 °С, свойства стали практически остаются неизменными. Но уже при нагревании до 300 °С происходит незначительное повышение прочности и снижение пластичности. Стальные конструкции становятся более хрупкими и их не рекомендуется подвергать деформациям или оказывать ударное воздействие. При нагреве стальных конструкций свыше 400 °С происходит резкое падение предела текучести и временного сопротивления. Стальные конструкции, эксплуатируемые при таких высоких температурах, необходимо изготавливать из жаропрочных сталей. При температурах нагрева до 600 °С стальные конструкции теряют свою несущую способность из-за наступившей температурной пластичности. В стали происходит потеря прочности и переход из упругого состояния в упруго-пластичное.

Огнезащитная эффективность - показатель эффективности средства огнезащиты, который характеризуется временем в минутах от начала огневого испытания до достижения критической температуры (500 °С) стандартным образцом стальной конструкции с огнезащитным покрытием [7].

Полученные образцы красок с различным содержанием нанотрубок были нанесены на образцы металлических конструкций двутаврового сечения профиля № 20Б1 по ГОСТ Р 57837 [8] с закрепленным термодатчиком. Итоговая толщина сухого слоя покрытия составила 650-700 мкм.

Покрытие сушилось на воздухе при температуре 18-25 °С и влажности окружающего воздуха 35-55% в течение 21 дня. Конструкции помещались в муфельную печь в вертикальном положении, Температурный режим испытаний соответствовал требованиям ГОСТ 30247.0 [9]. Определялось время достижения температуры 500 °С.

Результаты испытаний огнезащитной эффективности приведен в таблице 1.

Таблица 1. Огнезащитная эффективность покрытий

№ п/п	Концентрация углеродных нанотрубок, мас %	Огнезащитная эффективность, мин
1	0	25
2	0,005	28
3	0,01	32
4	0,03	27
5	0,05	23
6	0,07	18

Как видно из приведенных данных таблицы 1, введение армирующих наполнителей (в частности, углеродных нанотрубок) влияет на огнезащитную эффективность покрытия.

Заключение

Для получения оптимальных характеристик, а именно коэффициента вспучивания, структуры пенококсового слоя и огнезащитной эффективности их массовое содержание должно быть жестко регламентировано.

При оптимальной концентрации углеродных нанотрубок повышается огнезащитная эффективность покрытия, что позволяет повысить несущую способность стальных конструкций при воздействии высоких температур.

Список литературы

1. Павлович А.В., Дринберг А.С., Машляковский Л.Н. Огнезащитные вспучивающиеся лакокрасочные покрытия. - М.: ЛКМ Пресс, 2018 – 488 с.
2. Шакиров Н.Р., Абросимова Л.Ф., Шакирова О.Г. Двухкомпонентные огнезащитные лакокрасочные материалы интумесцентного типа на основе эпоксидных связующих // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1. С. 101-105.
3. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
4. Богатырева Г.П., Ильницкая Г.Д. Физико-химические свойства углеродных нанотрубок // Физика и техника высоких давлений. 2013. Т. 23. № 2. С. 34-39.
5. Старостенков А.С., Левочкина А.А., Апанович Н.А., Сторожилов В.А. Исследование влияния углеродных нанотрубок на огнезащитную эффективность

интумесцентного покрытия // Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. 38. № 6. С. 82-85.

6. Ненахов С.А., Пименова В.П., Натейкина Л.И. Влияние наполнителей на структуру пенококсов на основе полифосфата аммония // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. № 8. С. 51-58.

7. ГОСТ Р 53295-2009. Национальный стандарт Российской Федерации. Средства огнезащиты для стальных конструкций. Общие требования. Метод определения огнезащитной эффективности: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2010-01-01 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2009 – 22 с.

8. ГОСТ Р 57837-2017. Национальный стандарт Российской Федерации. Двутавры стальные горячекатаные с параллельными гранями полок. Технические условия: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2017-10-24 / Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2019 – 45 с.

9. ГОСТ 30247.0-94. Межгосударственный стандарт. "Конструкции строительные. Методы испытаний на огнестойкость. Общие требования": межгосударственный стандарт: дата введения 1996-01-01 / Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации и техническому нормированию в строительстве (МНТКС). – Изд. официальное. – Москва: Издательство стандартов, 1996 – 7 с.

УДК 667.6

Сурначева М.М., Федякова Н.В., Павлов А.В.

Лакокрасочный материал промышленного назначения для кракелюра

Сурначева Маргарита Михайловна – студентка бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

ritasurnacheva551@mail.ru

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

Павлов Александр Валерьевич – старший преподаватель 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.

Рассмотрены технологические аспекты получения декоративного лакокрасочного материала промышленного назначения для кракелюра на основе раствора перхлорвиниловой смолы в ацетоне, черного и красного железистого пигментов. Исследованы условия растрескивания лакокрасочного материала: степень отверждения и необходимое состояние грунтовочного слоя в системе покрытий, а также оптимальная толщина нанесения растрескивающегося состава. Разработанный лакокрасочный материал предназначен для нанесения методом пневматического распыления, валиком или кистью на эластичные грунтовочные покрытия.

Ключевые слова: кракелюр, растрескивающиеся покрытия, высоконаполненные составы.

Industrial paint material for craquelure

Surnacheva M.M., Fedyakova N.V., Pavlov A.V.

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

The technological aspects of obtaining decorative paint material of industrial purpose for craquelure based on solution of perchlorovinyl resin in acetone, black and red iron oxide pigments are considered. The conditions of cracking of the paint material were studied: the degree of hardening and the required condition of the primer layer in the coating system, as well as the optimal thickness of application of the cracking composition. Developed coating material is intended for application by pneumatic spraying, roller or brush on elastic primer coatings.

Keywords: craquelure, cracking coatings, highly filled compositions.

Введение

В настоящее время большим спросом пользуются лакокрасочные материалы (ЛКМ) для декоративных покрытий. Производства предлагают широкий ассортимент различных составов, в основном, для бытового использования и строительства классических и современных вариантов. Одно из интересных декоративных решений представляет техника кракелюра (или же кракле).

Кракелюр – это особый вид декоративной росписи, которая позволяет создавать эффект трещин на поверхности различных материалов. Кракелюр или кракле – один из самых популярных методов декорирования. Техника окрашивания при этом заключается в создании на красочном покрытии узора из тонких трещинок и эффекта состарившейся и потрескавшейся поверхности.

В основе технологии лежит особенность кракелюрного лака. Он наносится между двумя красочными слоями разных оттенков и в процессе высыхания растрескивается. Благодаря этому свойству лака на поверхности в хаотическом порядке появляется сеть мелких трещинок.

Кракелюр бывает двух типов – одношаговый и двухшаговый. Одношаговый кракелюр применяется для однотонной поверхности. Последовательность работы – декорируемый предмет необходимо покрыть основным фоном, то есть тем цветом, который вы выбрали для трещинок. Двухшаговый краке-

люр применяют для создания трещин на изображениях, картинах, декупаже или любой другой расписанной поверхности.

Традиционно известно, что трещины на покрытии, это признак износа, старения или ряда ошибок при создании или формировании ЛКМ, и они не несут в себе никакой эстетической функции. Известно, что трещины – это нарушение целостности лакокрасочного покрытия, имеющие разный рисунок и характер их появления. Обычно это нарушение технологии при выборе и приготовлении основы, подготовки грунтовки и эмали, ошибки в нанесении слоев лакокрасочного материала.

Однако техника кракелюра как декоративный эффект доказывает обратное и подтверждает, что любой недостаток при правильном подходе можно превратить в преимущество.

Современные дизайнеры в оформлении помещений довольно часто прибегают к эффекту растрескивания лакокрасочного покрытия искусственным путем. Размеры трещин, а также тональность поверхности могут поддаваться контролю. Эффект растрескивания возникает благодаря тому, что верхний слой системы покрытий высыхает быстрее нижнего и лишен эластичности.

Ранее для получения растрескивающихся покрытий применяли как порошковые, так и жидкие составы. Жидкие составы состоят из нитроцеллюлозных красок и основным их недостатком, который привел к тому, что они практически полностью утратили

свое значение, является их повышенная пожароопасность и ограниченные атмосферо- и химстойкость [1]. Такой состав не может использоваться в полной мере по соображениям безопасности в отличие от системы покрытия, состоящего из алкидной или эпоксидной грунтовки и верхнего растрескивающегося слоя на основе перхлорвинилового смолы марки ПСХ-ЛС, которая по противопожарной безопасности для человека превосходит нитроцеллюлозные составы.

Для кракелирования в качестве верхнего и нижнего слоя необходимо использовать два ЛКМ разного вида. Смешивание ЛКМ разных слоёв не происходит.

Работу на больших поверхностях техникой кракелирования проводят поэтапно, что дает возможность следить за процессом высыхания.

С помощью кракелюра можно придать поверхности самые разнообразные эффекты, в том числе: дикий камень, струящийся песок, водный поток, капли воды на стекле, древесная кора, пористая кожа, ткани из природных материалов, бархат, жемчуг, мрамор, фарфор.

Кракелюр многообразен, и за счет этого можно добиться такого эффекта, который конкретно интересует потребителя.

Целью данной работы было создание лакокрасочного материала на основе смолы ПСХ-ЛС для растрескивающегося покрытия и установление условий его растрескивания.

Экспериментальная часть

В качестве основы растрескивающегося ЛКМ использовался 20% масс. раствор термопластичной перхлорвинилового смолы марки ПСХ-ЛС в ацетоне, в качестве пигментов применяли красный и черный железоксидные, а также антиседиментационная добавка бентонит.

ПСХ-ЛС представляет собой порошок, крошку или чешуйки от белого до бледно-кремового цвета. Покрытия на основе ПСХ-ЛС отличаются высокими атмосферо-, огне- и химической стойкостью, механической прочностью и низкой эластичностью [2].

Необходимыми для растрескивания условиями являются хрупкость полимера, отсутствие пластифицирующих добавок, а также высокая константа наполнения $K_H > 100$.

Константа наполнения в растрескивающих ЛКМ должна быть в диапазоне шпатлёвок. Состав должен быть высоконаполненным и содержащим легколетучий растворитель, высокая скорость испарения которого обуславливает отсутствие релаксации внутренних напряжений, что при определенных, экспериментально полученных значениях толщины слоя, приводит к возникновению трещин [3].

Предварительно рассчитанный по комбинированному методу разработки ЛКМ был продиспергирован в лабораторном бисерном диспергаторе до степени перетира не более 50 мкм. Технологические показатели полученного ЛКМ представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технологические показатели растрескивающегося ЛКМ

Параметр	Коричневый ЛКМ
Цвет, оттенок не нормир.	Коричневый
Степень перетира, мкм	50
Массовая доля нелетучих веществ, МДНВ, %	61
Условная вязкость при разбавлении ацетоном в соотношении 1:5, с	33
Время высыхания до ст. 3, мин	7

В качестве нижнего слоя была использована двухупаковочная эпоксидная грунтовка бежевого цвета. Преимуществами использования эпоксидных составов является высокая адгезия, устойчивость к воде, химическим веществам и перепадам температур, высокая механическая прочность и способность создавать прочные и долговечные соединения [4]. Для отверждения грунтовки был использован полиамидный отвердитель, способствующий формированию эластичных покрытий.

Для определения приемлемых условий растрескивания ЛКМ экспериментально установлена необходимая толщина нанесенного слоя, а также количество отвердителя в эпоксидной грунтовке. Были предложены следующие варианты: грунтовка без отвердителя, с $\frac{1}{2}$ от необходимого количества отвердителя, с полным количеством отвердителя, с отвердителем и пластификатором.

Таблица 2. Зависимость растрескивания покрытия от толщины нанесенного слоя и степени отверждения грунтовочного слоя

Образец	Толщина слоя, мкм	Видимые растрескивания
Без отвердителя	62	-
	148	+
	246	-
С $\frac{1}{2}$ отвердителя	60	-
	81	+
	130	+
С отвердителем	32	-
	51	-
	180	$\pm$ (частичное/еле заметное)
С отвердителем и пластификатором	27	-
	62	-
	100	-

Растрескивающийся состав был нанесен шпателем на предметные стекла, заранее подготовленные в соответствии с вариантами соотношения грунтовки и отвердителя, указанными ранее. Требуемая визуализация наблюдалась у покрытий с грунтовкой без отвердителя, а также с грунтовкой с $\frac{1}{2}$ от необходимого количества отвердителя. При этом значение толщины верхнего слоя покрытия для растрескивания должно находиться в диапазоне от 80 до 150 мкм. Измерения были произведены микрометром inforg 06-11-44. Таким образом, было установлено, что для получения качественного эффекта техникой кракелюра необходимо наносить растрескивающийся состав на слегка влажный нижний слой.

Однако несформированное грунтовочное покрытие в качестве самостоятельного не сможет обладать необходимыми физико-механическими и защитными свойствами, поэтому для получения качественной системы покрытий первоначально на подготовленную стальную пластинку следует наносить слой грунтовки с отвердителем, а уже затем на полностью сформированное покрытие слой той же грунтовки без отвердителя и слой полученного растрескивающегося состава, что и представлено на рис. 1.



Рис. 1. Образец пластинки с растрескивающимся покрытием.

На рисунке 1 представлено качественно полученное сформированное грунтовочное покрытие, отличающееся равномерностью полученной структуры.

Заключение

Разработана рецептура ЛКМ и получено растрескивающееся покрытие промышленного назначения на основе смолы ПСХ-ЛС. Установлены значения толщины покрытия для оптимального растрескивания, а также необходимое состояние и степень отверждения нижнего грунтовочного слоя. Требуемый визуальный эффект наблюдается при нанесении растрескивающегося ЛКМ на эпоксидную грунтовку без отвердителя или с $\frac{1}{2}$ от общего количества отвердителя (наличие влажного нижнего слоя) толщиной в диапазоне от 80 до 150 мкм.

Список литературы

1. Сорокин М. Ф., Кочнова З. А., Шодэ Л. Г. Химия и технология пленкообразующих веществ: учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия. 1989. 480 с. ISBN 5-7245-0242-9
2. Федякова Н.В., Бокренев Ю.А., Павлов А.В., Зеленская А.Д. Типовые аспекты рецептуростроения органорастворимых лакокрасочных материалов общепромышленного назначения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2023. № 9 (557). С. 45-56.
3. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – 3-е изд., перераб. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008. – 448 с. ISBN 978-5-93808-160-4
4. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 237 с.

УДК 678.072

Ходева С.И., Луцкий А.М., Гребенева Т.А.

Эпоксидное связующее на основе аминоксодержащих смол для ПКМ с повышенной теплоустойчивостью и стойкостью к ударам

Ходева Светлана Игоревна – аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии пластических масс; s.khodeva@umatex.ru.

Луцкий Алексей Маратович – студент 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

Гребенева Татьяна Анатольевна – к.х.н., начальник лаборатории связующих АО «Препрег-СКМ»;

Акционерное общество «Препрег-СКМ»,

Россия, Москва, 109316, Волгоградский просп., д. 42, корп. 5.

В статье рассмотрены термомеханические и физико-механические свойства эпоксидных связующих в зависимости от различного соотношения изомеров эпоксидных смол на основе аминифенола. Изучено влияние полиарилсульфона, каучуковых частиц core-shell и диоксида кремния различной дисперсности на прочностные свойства полученных композиций. Показано, что введение модификаторов различной природы способствует повышению ударных характеристик эпоксидного связующего, что говорит о возможности применения связующего в качестве полимерного композиционного материала с повышенной стойкостью к ударам.

Ключевые слова: аминоксодержащая эпоксидная смола, полиарилсульфон, диоксид кремния, теплоустойчивость, ударные свойства.

Epoxy binder based on amino-containing resins for PCM with increased heat and impact resistanceKhodeva S.I.¹, Lutskiy A.M.¹, Grebeneva T.A.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Joint stock company «Prepreg-ACM»

The article considers thermomechanical and physico-mechanical properties of epoxy binders depending on different ratios of isomers of epoxy resins based on aminophenol. The influence of polyarylsulfone, core-shell rubber particles and silicon dioxide of different dispersion on the strength properties of the obtained compositions is studied. It is shown that the introduction of modifiers of different nature contributes to an increase in the impact characteristics of the epoxy binder, which indicates the possibility of using the binder as a PCM with increased impact resistance.

Key words: Amino-containing epoxy resin, polyarylsulfone, silicon dioxide, fracture toughness, impact properties.

Введение

Современный рынок полимерных композиционных материалов (ПКМ) насыщен инновационной продукцией и стремительно развивается. Новые композиты способствуют совершенствованию аэрокосмической отрасли, автомобиле- и судостроения, индустрии транспорта, ветроэнергетики и спорта, не только повышая качество продукции, но и создавая материалы с новыми с технико-эксплуатационными характеристиками [1].

Полимерные связующие, используемые для производства ПКМ, делятся на два основных класса: термопластичные и термореактивные, в зависимости от химической природы применяемых в них компонентов, т.е. типа выбранной полимерной матрицы в качестве основного матричного материала. На мировом сырьевом рынке представлен широкий ассортимент высокотехнологичных полимерных связующих различной химической природы и ценовой категории для создания композитных конструкций [2]. К достоинствам термореактивных связующих следует отнести хорошие технологические свойства: контролируемая вязкость связующего, хорошая смачиваемость и пропитываемость волокнистого армирующего материала, сравнительно низкие температуры отверждения; хорошая адгезия к большинству волокон; повышенная теплоустойчивость; химическая, водо- и атмосферостойкость, низкая проницаемость для жидкостей и газов; возможность регулирования свойств в

широком диапазоне путем варьирования компонентов, добавления модификаторов, катализаторов и изменения условий отверждения. Связующие на основе эпоксидных смол показали их существенные технологические и эксплуатационные преимущества по сравнению с известными термопластами при решении задач создания ПКМ конструкционного назначения [3].

К группе аминоксодержащих смол можно отнести глицидилпроизводные гетероциклических, ароматических ди- и моноаминов. Чаще всего представители этого класса – не очень вязкие смолы и высокофункциональные соединения. Материалы на основе этих смол характеризуются улучшенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с композициями на основе эпоксидных диановых смол, поэтому их, аналогично смолам на основе ди- и полифенолов, относят к категории «специальные смолы».

По сравнению с эпоксидными диановыми смолами они обладают повышенной реакционной способностью и отверждаются при более низкой температуре. Наличие активных аминных групп (вторичные аминогруппы, третичный азот), способных активизировать процесс отверждения, является причиной нестабильности физико-химических показателей азотсодержащих смол при хранении при температуре 25 °С. Наиболее перспективно применение этих смол в смеси с другими эпоксидными смолами в составе

связующих. Это позволяет получать материалы с необходимым комплексом технологических, прочностных и термомеханических характеристик [4, 5].

Трифункциональные аминоксодержащие смолы обладают повышенной реакционной способностью, которая позволяет отверждать смолу при умеренных температурах. В отвержденном состоянии они характеризуются хорошими прочностными характеристиками и повышенной теплостойкостью. Используются в качестве основы эпоксидных связующих для конструкционных материалов в смеси с эпоксидными диановыми смолами, как модифицирующая добавка для увеличения скорости отверждения и повышения теплостойкости.

Известно, что ударное воздействие может вызывать серьезные ухудшения прочности и несущей способности конструкции из ПКМ, вызванное растрескиванием матрицы, расслоением и разрушением волокна. Это может стать ограничивающим фактором для применений в конструкционных изделиях, поскольку прочность таких структур значительно снижается после удара, потому что нагруженные армирующие волокна разрушаются и/или перестают адекватно поддерживаться поврежденной матрицей. Расслоение, возможно, является наиболее критическим процессом разрушения в слоистых композитах, поскольку здесь особенно важно сохранение остаточной прочности материала на сжатие после удара. В связи с этими постоянно возникающие проблемы улучшения и адаптации новых композитных материалов для увеличения их устойчивости к ударным нагрузкам являются важной современной задачей для исследований в области полимерного материаловедения [6]. Оценить ударные характеристики ПКМ можно путем проведения испытаний эпоксидного связующего на вязкость разрушения и/или ударную вязкость.

Повышение ударопрочности возможно за счет использования эффективных модификаторов для повышения ударной вязкости выбранных из числа: каучуковые компоненты, термопластичные смолы, блок-сополимеры, нанодобавки или их «синергетических» смесей, без ухудшения технологических и термомеханических характеристик связующих и ПКМ на их основе. Использование полисульфонов вызывает большой интерес, так как отвержденные композиции, модифицированные ими, сочетают в себе не только высокие механические характеристики (стойкость к образованию трещин, прочность композитов при сдвиге при квазистатических скоростях нагружения), но и стойкость к воздействию окислителей, хорошую гидrolитическую и термическую стабильность [1].

При нагружении материалов и изделий, изготовленных на основе эпоксидного связующего, содержащих полиарилсульфон, растущие микротрещины, встречая в матрице пластичную фазу термопласта, затормаживаются, и для их дальнейшего продвижения требуется больше энергии, что в конечном итоге увеличивает общие затраты энергии, необходимые для полного разрушения материала. Введение полиарилсульфона в эпоксидное связующее способствует уве-

личению термомеханических характеристик и прочности при сдвиге при квазистатических скоростях нагружения и существенно повышает их прочность при сжатии. При этом прочность при изгибе и модуль упругости материала сохраняются [7].

Многослойные структурированные частицы типа «ядро-оболочка» представляют собой второе поколение каучуковых модификаторов, которые эффективно упрочняют хрупкие от природы эпоксидные материалы. Их наноразмеры снижают концентрацию напряжений модифицированного ПКМ и увеличивают площадь контакта поверхности наполнителя до оптимального объемного соотношения, а, следовательно, и межфазные взаимодействия частиц с окружающей сформированной полимерной матрицей [8]. В состав ядра входит полимерный материал, обладающий высокоэластичными свойствами ($T_g \sim 0^\circ\text{C}$), а окружающая его оболочка, состоит из неэластомерного полимерного материала (например, термопластичного или термореактивного полимера, имеющего температуру стеклования выше, чем температура окружающей среды – $T_g \sim 50^\circ\text{C}$). Этот модификатор должен быть соответствующим образом диспергирован в матричном полимере и связан с ним, чтобы быть эффективным для повышения ударной прочности конструкционных материалов. Использование каучук-содержащих частиц типа «ядро-оболочка» не допускает их растворения в полимерной матрице, что приводит к сложности достижения однородности системы. Эффективное совмещение может быть результатом физического или химического взаимодействия полимера оболочки с матричным связующим. Каучуковые ядра, являясь активной зоной, обеспечивают повышение прочности материала при ударе или приближении фронта вершины трещины за счет кавитации сердечника [9, 10].

Целью работы является создание теплостойкого эпоксидного связующего, пригодного для изготовления ПКМ, обладающего повышенной теплостойкостью и стойкостью к ударным нагрузкам.

Экспериментальная часть

Используя эпоксидные смолы N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилин и N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилин марок Araldite MY0510 и Araldite MY0610 соответственно и ароматический аминный отвердитель диаминофенилсульфон, были изготовлены образцы связующих и исследованы их термомеханические и физико-механические характеристики с целью определения оптимального соотношения изомеров.

Температуру стеклования полимерных композиций определяли методом ДМА на динамическом механическом анализаторе DMA TA Q800 №0800-2630 компании «TA Instruments» в соответствии с требованиями ГОСТ Р 57739. Для оценки прочностных свойств определяли предел прочности при изгибе в соответствии с ГОСТ Р 56805 (ISO 14125:1998) с помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z010 TN ProLine.

Оптимальное соотношение изомеров эпоксидных смол на основе аминифенола определяли графическим способом (рис. 1) по пересечению зависимостей термомеханических и физико-механических свойств экспериментальных образцов ударопрочных эпоксидных связующих.

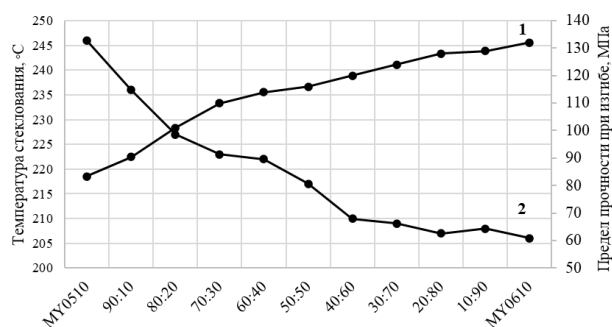


Рис. 1. Зависимость термомеханических и физико-механических свойств эпоксидных связующих от соотношения изомеров эпоксидных смол на основе аминифенола:

1 – температура стеклования, 2 – предел прочности на изгиб.

Установлено, что по мере увеличения содержания пара-изомера (N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилина, марки Araldite MY0510), возрастает температура стеклования композиции за счет образования более плотно сшитой пространственной сетки в ходе отверждения. В свою очередь, по мере увеличения содержания мета-изомера (N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилина, марки Araldite MY0610) увеличиваются прочностные свойства. За счет стерических затруднений у N,N-диглицидил-3-глицидилоксианилина образуется более линейная структура, в то время как у N,N-диглицидил-4-глицидилоксианилина разветвленная. Линейная структура отличается большей гибкостью, вследствие чего прочностные свойства связующего возрастают. Проведенные исследования показали, что наиболее оптимальным соотношением аминосодержащих эпоксидных олигомеров на основе пара- и метааминофенола для получения состава с наибольшей теплостойкостью (227 °C) и прочностью на изгиб (101 МПа) является соотношение MY0510:MY0610 = 80:20.

Следующая задача заключалась в подборе оптимального количества модификаторов, которые характеризуют ударные свойства связующего, обеспечивающих возможность его переработки по препреговой технологии. На основе связующего с выбранным соотношением трифункциональных аминосодержащих олигомеров были созданы составы ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированные полиарилсульфоном марки ПСФФ30 каучуковыми частицами core-shell марки Kane Ace MX125 в различном соотношении с целью определения оптимального содержания модификатора в системе.

Реологические свойства связующих оказывают существенное влияние на выбор параметров формования и на организацию технологических процессов

получения изделий из них. Под реологическими свойствами понимают особенности текучести материала или его вязкость. При исследовании реологических характеристик следует учитывать, что необходимая вязкость связующего, для возможности переработки при конкретной технологии, зачастую достигается только при повышенных температурах. Поэтому изучение вязкостных характеристик следует проводить в широком интервале температур при динамическом нагревании образца связующего, моделируя реальный температурный режим его переработки в материал.

Для полученных образцов ударопрочного эпоксидного связующего были исследованы профили вязкости в динамическом режиме по скорости нагрева 2 °C/мин на реометре Anton Paar MCR 102 (Германия), в соответствии с ASTM D4473-08. На рисунке 2 видно, что по мере увеличения содержания полиарилсульфона ПСФФ30 в составе экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего вязкость образцов значительно возрастает, при этом разница значений вязкости образцов сохраняется в широком диапазоне температур.

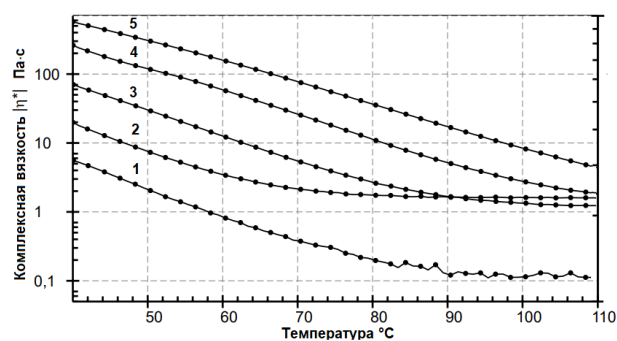


Рис. 2. Профили вязкости образцов ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированных полиарилсульфоном марки ПСФФ30: 1 – 0 %; 2 – 3 %; 3 – 6 %; 4 – 9 %; 5 – 12 %.

Для оценки прочностных свойств определяли вязкость разрушения в соответствии с ГОСТ Р 57994 (D5045-14:2022) с помощью универсальной испытательной машины Zwick/Roell Z010 TN ProLine. По результатам испытаний прочностных свойств образцов ударопрочного эпоксидного связующего (таблица 1) видно, что по мере увеличения содержания полиарилсульфона марки ПСФФ30 с 3 % до 9 % в составе экспериментальных образцов ударопрочного эпоксидного связующего вязкость разрушения связующего возрастает с $G_{Ic} = 1,13$ кДж/м² до $G_{Ic} = 1,42$ кДж/м². При дальнейшем увеличении содержания полиарилсульфона замечено снижение вязкости разрушения до $G_{Ic} = 1,17$ кДж/м², что может быть связано с выделением термопласта в отдельную фазу.

Таблица 1. Физико-механические свойства ударопрочного эпоксидного связующего

№ п/п	Содержание ПСФФ30, масс. %	Вязкость разрушения связующего G_{1c} , кДж/м ²
1	0	1,31
2	3	1,13
3	6	1,20
4	9	1,42
5	12	1,17

На рисунке 3 видно, что по мере увеличения содержания каучуковых частиц core-shell марки Kane Ace MX125 замечено незначительное возрастание вязкости образцов ударопрочного эпоксидного связующего, при этом значительное возрастание вязкости разрушения с $G_{1c2} = 0,98$ кДж/м² до $G_{1c4} = 1,47$ кДж/м² (таблица 2). Дальнейшее повышение содержания каучуковых частиц может повлечь за собой снижение теплостойкости.

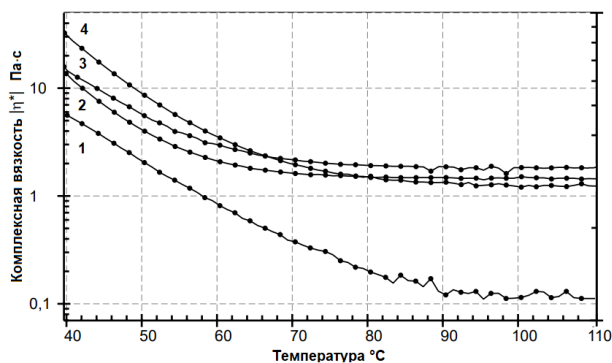


Рис. 3. Профили вязкости образцов ударопрочного эпоксидного связующего, модифицированных каучуковыми частицами core-shell марки Kane Ace MX125: 1 – 0 %; 2 – 4 %; 3 – 8%; 4 – 12 %.

Таблица 2. Физико-механические свойства ударопрочного эпоксидного связующего

№ п/п	Содержание каучуковых частиц, масс. %	Вязкость разрушения связующего G_{1c} , кДж/м ²
1	0	1,31
2	4	0,98
3	8	1,27
4	12	1,47

Установлено, что для получения высоких прочностных характеристик оптимально использовать комбинированную модифицирующую систему, состоящую из полиарилсульфона и каучуковых частиц core-shell. По результатам исследования получено связующее с максимальной реализацией термомеханических

($T_{g\text{ dry}} = 191$ °C, $T_{g\text{ wet}} = 170$ °C) и прочностных свойств ($G_{1c} = 3,44$ кДж/м²).

Особый интерес вызывает изучение влияния неорганических модификаторов различной дисперсности на физико-механические свойства эпоксидного связующего. На основе полученного ударопрочного эпоксидного связующего были изготовлены образцы эпоксидного связующего, модифицированные диоксидом кремния различной дисперсности (кварцевый песок, кварцевая мука, аэросил) с целью определения наиболее подходящего типа и концентрации модификатора для улучшения прочностных свойств. Ударную вязкость по Изоду определяли в соответствии с ГОСТ 19109-2017 на цифровом маятнике ATS FAAR. На рисунке 4 представлено распределение ударной вязкости образцов эпоксидного связующего в зависимости от концентрации вводимого неорганического модификатора различной дисперсности.

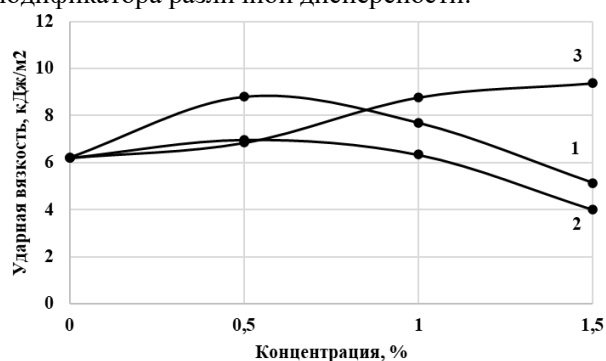


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости образцов эпоксидного связующего, модифицированных диоксидом кремния различной дисперсности: 1 – кварцевый песок; 2 – кварцевая мука; 3 – аэросил.

Выявлено, что добавление 0,5% кварцевого песка способствует увеличению ударной вязкости эпоксидного связующего на 42%, а 0,5% кварцевой муки – на 12%. При дальнейшем увеличении концентрации модификатора наблюдается снижение прочностных характеристик. В свою очередь увеличение концентрации аэросила, наоборот, способствует увеличению ударной вязкости вплоть до 50% при добавлении 1,5%. Повышение прочностных характеристик по мере увеличения концентрации аэросила может быть связано с более равномерным распределением наномодификатора в системе, не вызывающей образования отдельной фазы.

Заключение

В работе показано, что наиболее оптимальным соотношением азотсодержащих эпоксидных олигомеров на основе пара- и метааминофенола для получения состава с наибольшей теплостойкостью и прочностью на изгиб, является соотношение МУ0510:МУ0610 = 80:20. Определена оптимальная концентрации модификаторов в составе образцов ударопрочного эпоксидного связующего для получения высоких прочностных свойств – 9 % полиарилсульфона марки ПСФФ30 и 8 % каучуковых частиц. Определена оптимальная концентрация неорганического модификатора для повышения ударных свойств эпоксидного связующего – 0,5% кварцевого песка или

1,5% аэросила. Результаты испытаний на теплостойкость, вязкость разрушения и ударную вязкость связующего на основе аминоксодержащих эпоксидных смол позволяет сделать вывод о том, что полученное связующее может быть использовано для получения ПКМ с повышенной теплостойкостью и стойкостью к ударам.

Исследование выполнено в АО «Препрег-СКМ» в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы, выполненной в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 27.02.2025 г. № 075-11-2025-005 при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А. и др. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующее на их основе. – Спб.: ЦОП Профессия, 2020. – 574 с.
2. Petrie E.M. Epoxy adhesive formulations. – McGraw-Hill Professional, 2005. – 535 p.
3. Бобылев В.А. Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков / Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 5. С. 8–11.

4. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. – Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
5. Сорокин М.Ф., Кочнова З.А., Шодэ Л.Г. Химия и технология пленкообразующих веществ. – М.: Химия, 1989. – 480 с.
6. Nash N. H., Young T. M., Mcgrail P. T. et. al. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites-A review / Materials & Design. 2015. Vol. 85. P. 582–597.
7. Бородулин А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов / Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». – 2012. – № 6. – С. 51–57.
8. Quan D., Ivankovic A. Effect of core-shell rubber (CSR) nano-particles on mechanical properties and fracture toughness of an epoxy polymer / Polymer. 2015. Vol. 66. P. 16–28.
9. Becu L., Maazouz A., Sautereau H. et. al. Fracture behavior of epoxy polymers modified with core-shell rubber particles / Journal of Applied Polymer Science. 1997. Vol. 65. № 12. P. 2419–2431.
10. Giannakopoulos G., Masania K., Taylor A. Toughening of epoxy using core-shell particles / Journal of Materials Science. 2011. Vol. 46. № 2. P. 327–338

УДК 678.21.23.67:66.063.6

Чижменко М.О., Нестерова А.Г.

Влияние пигмента, наполнителей и функциональных добавок на стабильность полиуретановой водной дисперсии для получения водно-дисперсионной краски, упакованной в аэрозольный баллон

Чижменко Мария Олеговна – аспирант 5 года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, Российский химико-технологический университет им.

Д.И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9, e-mail: m_chizhmenko@mail.ru;

Нестерова Алевтина Германовна – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Рассмотрено влияние диоксида титана и основных используемых для приготовления лакокрасочных материалов наполнителей: микрокальцита, сульфата бария и микроталька на стабильность системы с полиуретановой водной дисперсией под воздействием смеси азота и диметилового эфира в качестве пропеллентов. Определены необходимые функциональные добавки для создания итоговой лакокрасочной композиции на водной основе в аэрозольной упаковке белого цвета, не влияющие на стабильность системы с полиуретановой дисперсией под воздействием вышеуказанных пропеллентов, выбранной в качестве максимально стабильно основы по предварительно проведённым испытаниям.

Ключевые слова: стабильность системы, водная полиуретановая дисперсия, аэрозольные водно-дисперсионные лакокрасочные материалы, коагуляция водных красок.

The effect of pigment, fillers and functional additives on the stability of polyurethane aqueous dispersion for the production of water-dispersion paint packaged in an aerosol can

Chizhmenko M.O., Nesterova A.G.

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

The effect of titanium dioxide and the main fillers used for the preparation of paint and varnish materials: microcalcite, barium sulfate and microtalcum on the stability of a system with polyurethane aqueous dispersion under the influence of a mixture of nitrogen and dimethyl ether as propellants is considered. The necessary functional additives have been determined to create the final water-based paint and varnish composition in a white aerosol package that does not affect the stability of the polyurethane dispersion system under the influence of the above propellants, selected as the most stable base according to preliminary tests.

Key words: system stability, aqueous polyurethane dispersion, aerosol water-dispersion paints, coagulation of aqueous paints.

Введение

Использование экологически полноценных лакокрасочных материалов является основным направлением развития современной промышленности [1]. В настоящее время производители стремятся выпускать более экологичные лакокрасочные материалы (ЛКМ) и всё больше обращают внимание на водно-дисперсионные (ВД) краски. Такая тенденция наблюдается и на рынке аэрозольных ЛКМ [2, 3].

ВД краска в аэрозольной упаковке не распространена в мире и вообще не производится в нашей стране по причине отсутствия устойчивости ЛКМ под воздействием пропеллента. Со временем наблюдается процесс коагуляции, краска «сворачивается» внутри аэрозольного баллона [4]. На данный момент в России не существует технологии производства ЛКМ на водной основе в аэрозольной упаковке.

Предварительно для создания отечественной технологии получения качественных экологически полноценных ВД аэрозольных ЛКМ, были проведены исследования влияния стабилизирующих добавок на устойчивость водной полиуретановой дисперсии (ПУ) под воздействием пропеллентов и выбор наиболее устойчивой системы для дальнейшего производства ВД лакокрасочных материалов в аэрозольной упаковке с заданными свойствами [5-7].

Целью данной работы являлось изучение влияния диоксида титана, наполнителей и функциональных добавок на стабильность предварительно выбранной системы полиуретановой водной дисперсии под воздействием пропеллентов для создания готовой композиции водно-дисперсионных лакокрасочных материалов в аэрозольной упаковке.

Экспериментальная часть

На основании ранее проведенного эксперимента в качестве объекта исследования была выбрана максимально стабильная система (среднее значение ζ -потенциала системы составило – (минус) 54,2 mV, гидродинамический диаметр частиц - 88,28 нм), состоящая из полиуретановой дисперсии, смеси изопропилового спирта с метиловым эфиром дипропиленгликоля, воды и добавки неионогенного ПАВ совместно с азотом и диметиловым эфиром в качестве пропеллента. Агрегативно устойчивыми считаются системы с показателем дзета ζ -потенциала по модулю > 50 mV.

В данную систему были введены следующие компоненты в максимальных рецептурно используемых количествах (таблица 1).

Диоксид титана (TiO₂) TYR-588 - многоцелевой белый неорганический пигмент, полученный хлоридным способом со специальной поверхностной обработкой частиц органическими соединениями, а также

Al_2O_3 , ZrO_2 . Отличается голубоватым цветом, яркостью и высокой устойчивостью к атмосферным воздействиям. Производитель – PEIJIN CHEMICAL(HK) CO., LIMITED, Китай.

Пигментная паста Лаканил Аква - тонкодисперсная паста диоксида титана в водно-гликолевой основе с содержанием пигмента 50%. Дисперсность по микроскопическому исследованию – 1-3 мкм. Паста содержит в своем составе неионогенный диспергатор, ди- и полиэтиленгликоли, аминный регулятор среды (рН 5%-ой водной суспензии в пределах 7,5-11,0). Производитель – ООО «Заволжский пигмент», РФ, г. Заволжск [8].

Микрокальцит LinCarb 2xk – кристаллизованный, легко диспергируемый CaCO_3 . Производитель – Китай.

Сульфат бария Носку (осаждённый) - орторомбические бесцветные кристаллы или белый аморфный порошок. Используется в красках, косметике, полимерных смолах в качестве наполнителя и как армирующий агент. Проявляет эффект пеногашения и увеличения блеска. Производитель – Турция.

Микротальк МТ-ГШМ (ГОСТ 19284-79) - белый с сероватым оттенком мелкий порошок. Является гидрофобным наполнителем и имеет повышенную атмосферостойкость, термостойкость и химическую стойкость. Производитель – ООО «Баштальк», г. Учалы, РФ.

Aquaclab ДР-4.1 - представляет собой сополимер нейтрализованных ненасыщенных алифатических кислот, эфиров и ароматических соединений в водной среде. Предназначен для предотвращения образования крупных поликристаллических структур и разрушения уже образовавшихся структур и предотвращения их повторной агломерации. Производитель – ООО «Aquaclab», г. Москва, РФ.

VEL-03-01(02) – полиакриловый натриевый диспергатор неорганических пигментов для водно-основных систем. Предназначен для диспергирования и стабилизации систем с объёмной концентрацией пигментов (ОКП) от 3-80%. Повышает морозостойкость ЛКМ. Производитель – ОКVEL, г. Воронеж, РФ.

VEL-05-01(302) – смачиватель-диспергатор органических и неорганических пигментов для водных систем. Эффективный стабилизатор-коллоид (антиседиментационная добавка). Является агентом розлива. ОКVEL.

Нома 735 - диспергатор минеральных пигментов и наполнителей с высокой удельной поверхностью (диоксида титана, каолина, карбоната кальция, талька). Производитель – Нома, г. Москва, РФ.

UNICFLOUR 495U – смачиватель, органически модифицированный полисилоксан, уменьшающий поверхностное натяжение, улучшающий розлив. Снижает риск образования кратеров, сглаживает поверхность, помогает улучшить блеск. В водных системах препятствует слипанию. Производитель - Uniqchem, Германия.

Теханоl – коалесцирующая добавка, смесь сложного эфира и спирта для водно-дисперсионных красок. Улучшает плёнообразование, снижает МТП,

улучшает атмосферостойкость, стойкость к царапанию и очистке. Производитель – EASTMAN, США.

Бутилгликоль - коалесцирующая добавка, используется в качестве «соразтворителя» для водных покрытий, Снижает МТП и улучшает розлив, снижает вязкость. Производитель – bqb CHEMICALS, Китай.

ВЫК 1640 - полимерный пеногаситель, без ЛОС и силикона для водных покрытий. Оптимальная производительность при минимальной дозировке. Производитель – ВЫК, Германия.

Coadd DF-6821 - представляет собой модифицированный силиконовый пеногаситель эмульсионного типа с высокой совместимостью и способностью устранять микропену. Производитель – POLYWILL, Китай.

ВЫК 425 - реологическая добавка без ЛОС для систем на водной основе для улучшения тиксотропности и регулировки вязкости. Производитель – ВЫК, Германия.

Viscolam PS 166 - неионный полиуретановый ассоциативный загуститель (HEUR) в воде/2-бутоксигэтанол. Эффективен для увеличения вязкости КУ (низкий-средний сдвиг). Производитель – Lamberti, Италия.

MILLOCEL НЕС 150В - неионный водорастворимый эфир целлюлозы. Не имеет запаха, выпускается в виде мелкодисперсного порошка, может растворяться в холодной воде, имеет высокую вязкость и легко диспергируется в воде. Рекомендуются для покрытий на водной основе. Обеспечивает превосходное загущение, хорошее развитие цвета, хорошую биологическую стабильность и устойчивость к брызгам. Производитель – HUZHO MIZUDA BIOSCIENCE CO., LTD., Китай.

Microcare IT - консервант широкого спектра действия высокой чистоты на основе хлорметил/метилизотиазолинона. Производитель – THOR, Германия.

Biorex D20 – октиллизотиазолинон, консервант широкого спектра действия. Производитель – Vink, Германия.

М-95 - водорастворимый концентрат ингибитора коррозии с низким уровнем пенообразования. Предотвращает коррозию в обеих фазах: контактной и паровой. Состав закрыт. Производитель – Cortec, США.

Ликкорн Контур – водорастворимый ингибитор коррозии на основе неионогенного ПАВ и триэтаноламина. Производитель - ООО «Ликкор», г. Санкт – Петербург [9].

Для оценки устойчивости визуальные испытания на коагуляцию систем проводили в прозрачном аэрозольном баллоне (рис.1). Испытания на стабильность во времени проводили в натуральных аэрозольных баллонах (рис.2), завальцованных и заправленных пропеллентами на производственной автоматической аэрозольной линии Solmatic (Польша) (рис.3). Экспресс – испытания натуральных аэрозольных образцов проводили в термостате ТС-200 СПУ (Россия) (рис.4) в течение 18 недель (условно 3 года по экспресс-методике старения материалов). Изменение гидродинамического диаметра частиц и ζ-потенциала

(дзета-потенциала) систем на лазерном приборе Litesizer (Anton Paar GmbH, Германия) (рис.5).



Рис. 1. Аэрозольный испытательный баллон.



Рис. 2. Испытания систем с добавками в аэрозольных баллонах.



Рис. 3. Термостат.



Рис. 4. Производственная аэрозольная линия Термостат.



Рис. 5. Лазерный анализатор.

Диоксид титана, микрокальцит, сульфат бария и микротальк вводились в систему в форме пигментных паст. Пигментные пасты изготавливались на лабораторной бисерной мельнице с содержанием диоксида титана и наполнителей от 40 до 65% (таблица 1), диспергатора Aquaclub ДР-4.1 и очищенной воды осмос (степень перетирания полученных паст по гриндометру 0-25 мкм составила не более 3 мкм). Также для проверки возможности создания более быстрой технологии пигментирования была добавлена в испытания пигментная паста Лаканил Аква белая.

Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний по введению компонентов

Компонент	Назначение компонента	Количество, % мас.	Размер частиц, нм	ζ-потенциал, mV	Визуальное наблюдение, факт
Диоксид титана TYR-588	пигмент (65% паста)	19,25	1160,4	-52,8	Стабильная система
Лаканил Аква	пигментная паста 50%	30,8	840	-22,4	Коагуляция
Микрокальцит	наполн. (65% паста)	20,42	4385	-21,5	Коагуляция
Сульфат бария	наполн. (65% паста)	20,42	2152	-51,9	Стабильная система
Микротальк	наполн. (65% паста)	10	716	-50,5	Стабильная система
Aquaclub	диспергатор	8,06	85,99	-53,0	Стабильная система
VEL-03-01(02)	диспергатор	8,06	96,17	-16,6	Коагуляция
VEL-05-01(302)	диспергатор	8,06	95,24	-17,0	Коагуляция
Homa 735	диспергатор	8,06	-	-	Коагуляция
Uniqflour 495 U	смачиватель	0,5	85,99	-50,9	Стабильная система
BYK 1640	пеногаситель	1	80,9	-52,3	Стабильная система
Coadd DF-6821	пеногаситель	1	-	-	Коагуляция
Microcare IT	консервант	0,2	-	-	Коагуляция
Biorex D20	консервант	0,2	74,24	-51,2	Стабильная система
Texanol	коалесцент	2,42	103,13	-56,1	Стабильная система
Бутилгликоль	коалесцент	5,5	82,34	-56,1	Стабильная система
BYK425	загуститель	1,65	92,62	-52,0	Стабильная система
Viscolam PS 166	Загуститель	1,65	-	-	Коагуляция
MILLOCEL	Загуститель	0,4	123,36	-52,8	Стабильная система
M-95	Антикор. доб	1,1	109	-51,9	Стабильная система
Контур PN	Антикор. доб	1,1	76,3	-53,4	Стабильная система

Обсуждение результатов

Важную стабилизирующую роль для всей итоговой системы играет диспергатор, без присутствия которого невозможно создать пигментные пасты. Поэтому, в первую очередь, велось исследование влияния диспергаторов на коагуляцию системы, а уже во вторую очередь с выбранным диспергатором создавались пасты. Диспергатор для водных систем - Нота 735 при введении в систему вызвал коагуляцию, появились видимые сгустки, на фильтре образовалась склеенная масса, поэтому его влияние аппаратными методами проверять далее не стали. При введении полиакрилового натриевого диспергатора VEL-03-01(02) и диспергатора с закрытым составом VEL-05-01(302) визуальной коагуляции не наблюдалось, но после выдержки натуральных образцов с данными диспергаторами в термостате и проверке на лазерном анализаторе результаты средних значений ζ -потенциала по модулю уменьшились, а гидродинамический диаметр частиц ненамного увеличился, что говорит о снижении агрегативной устойчивости системы со временем и риску возникновения агломератов. Для дальнейшей работы был выбран Aquaclab ДР-4.1, который минимально изменил значения ζ -потенциала и размера частиц при его введении по сравнению со значениями системы без добавок.

Судя по незначительному снижению значения ζ -потенциала, введение диоксида титана не вызвало изменение стабильности системы, что подтверждается и визуальной оценкой. Однако, средний размер частиц системы значительно увеличился (с 88,28 нм до 1160,4 нм). Такой скачок можно объяснить наличием достаточно крупных частиц диоксида титана в системе. По результатам измерения перетира пасты диоксида титана размер частиц составил 0-2 мкм (2000 нм). Аналогичную картину показывает введение сульфата бария и микроталка.

Пигментная Паста Лаканил Аква ухудшила стабильность системы, снизив значение ζ -потенциала по модулю от 54,2 до 22 mV. Также наблюдалась визуальная коагуляция после выдержки натуральных образцов в термостате и увеличение вязкости системы. В данном случае ухудшение стабильности может быть вызвано присутствием различных добавок в пигментной пасте Лаканил Аква (помимо диоксида титана), состав которых знает только производитель данных паст, что прибавляет фактор неизвестности и увеличивает риск коагуляции в конечной композиции. Поэтому для данной технологии следует избегать введения паст неизвестного состава.

Микрокальцит ухудшает стабильность системы с полиуретановой водной дисперсией. При введении пасты микрокальцита моментальной коагуляции не наблюдается, но после выдержки в термостате присутствует явная визуальная агломерация частиц, система даже не эвакуируется из аэрозольного баллона, забивая отверстия в клапане. При вскрытии баллона наблюдается увеличение вязкости системы и образование сгустков. Добавка микрокальцита значительно хуже всех прочих добавок ухудшает стабильность системы. Максимальный средний гидродинамический

диаметр в 4385 нм говорит об укрупнении частиц во времени, т.к. изначальный размер частиц микрокальцита в пасте не более 3000 нм.

Была проверена и хорошо себя показала смачивающая добавка UNICFLOUR 495U, не изменившая стабильность системы (значения ζ -потенциала и размера частиц остались в пределах погрешности прибора). Данная добавка была использована в конечной композиции.

Модифицированный силиконовый пеногаситель эмульсионного типа Coadd DF-6821 вызвал мгновенную коагуляцию и далее не проверялся. В итоговую композицию вошёл полимерный пеногаситель ВУК 1640, не ухудшивший стабильность системы даже во время выдержки в термостате.

Консервант Microcare IT на основе хлорметил/метилизотиазолинона не подходит системе с ПУ дисперсией, т.к. мгновенно её коагулирует, образуя сгустки, остающиеся на сетке при фильтрации [10]. Для данной системы подходит октилизотиазолинон, не влияющий на стабильность системы и защищающий от пагубного действия грибков и бактерий, которые могут попасть в конечную композицию ЛКМ с водой, пигментами и наполнителями.

Для испытуемой системы неионный полиуретановый ассоциативный загуститель Viscolam PS 166 не подошёл, вызвав мгновенную коагуляцию. Неионного водорастворимого эфира целлюлозы MILLOCEL HEC 150B требуется в три раза меньше, чем Viscolam PS 166, для достижения аналогичной вязкости, и он не ухудшает стабильность системы, но усложняет и увеличивает по времени процесс изготовления конечной композиции ЛКМ, т.к. требует предварительного долгого набухания в воде. MILLOCEL HEC 150B может служить «запасным вариантом» при необходимости. Для дальнейшей работы в качестве загустителя для системы с ПУ дисперсией использовали реологическую добавку без ЛОС - ВУК-425.

В качестве антикоррозионных добавок были проверены две добавки: М-95 с закрытым составом и Линкор Контур на основе неионогенного ПАВ и триэтаноламина (данные добавки были предварительно проверены на совместимость с испытуемой системой ПУ дисперсии в отдельной работе по определению эффективности защиты от коррозии аэрозольного баллона. Обе добавки не изменяют ζ -потенциал системы. Линкор Контур в небольшой степени уменьшает размер частиц системы, что может быть объяснено содержанием неионогенного ПАВ в составе. Как правило, н-ПАВ уменьшает гидродинамический диаметр частиц.

Заключение

Был определен состав композиции для получения водно-дисперсионной системы, упакованной в аэрозольный баллон. Введение таких компонентов как диоксид титана, сульфат бария, микроталк в виде приготовленных водных паст с диспергатором Aquaclab ДР-4.1, а также функциональные добавки –смачиватель UNIQFLOUR 495 U, пеногаситель ВУК 1640, консервант Biorex D20, коалесценты - Texanol и Бу-

тилгликоль, загуститель ВУК-425 и антикоррозионные добавки М-95 и Ликкор Контур не ухудшили стабильность системы с полиуретановой водной дисперсией. Изученные компоненты были использованы для получения итоговой композиции белого водно-дисперсионного лакокрасочного материала в аэрозольной упаковке. Полученные результаты будут использованы для создания новой технологии производства продукта под названием «Эмаль универсальная на водной основе VIXEN AQUA» компании ООО «НПО Астрахим».

Список литературы

1. Лебедев А.В., Минц С.М., Фермер Н.А. Агрегативная устойчивость синтетических латексов к различным воздействиям // Каучук и резина. 1983. №11. С. 14–19.
2. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. / пер. с англ. Г.П. Ямпольской. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Издательство БИНОМ. Лаборатория знаний. Серия «Химия», 2007. 528 с.
3. Шелудко, А. Коллоидная химия / А. Шелудко. – М.: Мир, 1984. – 320 с.
4. Нейман, Р.Э. Коагуляция синтетических латексов / Р.Э. Нейман. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1967. – 188 с.

5. Хайлен, В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен. – М.: Пэйнт-Медиа, 2011. – 176 с.

6. Кривошапкин П.В., Кривошапкина Е.Ф., Назарова Е.А., Сталюгин В.В. Основы коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – СПб: Университет ИТМО, 2019 – 138 с.

7. Агрегативная устойчивость латексов: Учеб. пособие / Барабанов В.П., Третьякова А.Я.; Казан. хим.-технол. ин-т им. С.М. Кирова. Казань: КХТИ, 1989. 20 с.

8. Аквапол 21. Электронный ресурс <https://macromer.ru/stroitelstvo-i-mashinostroenie/inekczionnye-sostavy/povyshenie-zhizni/tproduct/695091463-180826328071-akvapal-10-11-12-15-21-22> (дата обращения 19.04.2025).

9. Антипова Е.А. Современные полиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для промышленных ЛКМ производства ООО «НПП Макромер» / Антипова Е.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С. // Экономика и статистика. 2012. №9. С.14-21.

10. Потапочкина И.И. Полиуретановые дисперсии предприятия «Макромер» / Потапочкина И.И. // Полиуретановые технологии. 2007. №1(8). С.24-26.

УДК 678.664.674.62-488

Щепелев А.А., Ефремова А.А., Чалая Н.М., Цапенко И.Н.

Изучение свойств тканеплёночных материалов на основе полиуретановой плёнки

Щепелев Антон Алексеевич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; shchepelev_00@mail.ru.

Ефремова Антонина Александровна – студент группы МП-21 кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

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

Цапенко Игорь Николаевич – генеральный директор;

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

Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом 20, строение 10.

Разработаны двухслойные тканепленочные материалы на основе термопластичных полиуретановых пленок и полиэфирной ткани методом прессования. Представлены результаты исследования адгезионных и барьерных характеристик. Изучено влияние температуры и давления прессования на сопротивление расслаиванию и скорость газопроницаемости по гелию, определен оптимальный интервал условия прессования для достижения высоких барьерных свойств.

Ключевые слова: тканепленочные материалы, полиуретан, адгезия, сопротивление расслаиванию, газопроницаемость.

Study of the properties of fabric-film materials based on polyurethane filmSchcepelev A.A.¹, Efremova A.A.¹, Chalaya N.M.¹, Tsapenko I.N.²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²JSC MIPP-NPO Plastik, Moscow, Russian Federation

Two-layer fabric-film materials based on thermoplastic polyurethane films and polyester fabric have been developed using the pressing method. The results of the study of adhesion and barrier characteristics are presented. The influence of temperature and pressing pressure on delamination resistance and gas permeability rate for helium have been studied, and the optimal range of pressing conditions for achieving high barrier properties has been determined.

Keywords: fabric-film materials, polyurethane, adhesion, delamination resistance, gas permeability.

Введение

Тканеплёночные материалы (ТПМ) на основе полимерных плёнок и синтетических тканей широко применяются во многих отраслях промышленности; воздухоплавательная техника, надувные изделия, аварийно-спасательные средства, радиотехнические конструкции и т.д. [1]. ТПМ относится к классу комбинированных композиционных материалов, состоящих из полимерных плёнок и армирующей основы в виде нитей или тканей и т.д. [2].

Полимерная плёнка, равномерно покрывающая ткань, придаёт ТПМ заданную газопроницаемость, защиту от внешней среды, улучшенные механические свойства, которые могут варьироваться в зависимости от предъявляемых эксплуатационных требований [3]. Высокая прочность и эластичность ТПМ достигается армированием синтетическими тканями. Отличительной особенностью таких материалов является малая толщина и, как следствие, небольшая материалоемкость, а также малый объём конструкции в транспортируемом состоянии, что является неоспоримым преимуществом их применения в авиакосмической технике [4-6]. Применение пленок на основе термопластичного полиуретана (ТПУ) имеет ряд преимуществ: они обладают хорошими барьерными свойствами, высокой прочностью, стойкостью к многократным изгибам [7]. Также ТПУ и материалы на его основе легко свариваются, что дает возможность создавать изделия различной формы.

Таким образом, задачей данного исследования явилось изучение адгезионных и барьерных свойств

тканеплёночных двухслойных комбинированных материалов для воздухоплавательной техники.

Экспериментальная часть

В представленной работе в качестве объектов исследования использовали пленку ТПУ Soltane F/B4, толщиной 100 мкм; ткань полиэфирную техническую, арт. 5392-81, ТУ 8278-124-35227510-2005.

Были проведены исследования свойств тканепленочного комбинированного материала, схема которого представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема тканепленочного материала.

Образцы ТПМ получали методом прессования на прессе-машине фирмы Gotech Серии DG230401007. Образцы размером 20x20 см² получали при температурах от 155 до 185 °С с шагом 5 °С. Давление прессования пересчитано с учетом площади образца и варьировалось от 10 до 12 кгс/см². Все образцы прессовали 60 секунд.

После создания ТПМ выдерживались не менее суток при комнатной температуре.

В работе были исследованы зависимости сопротивления расслаиванию (ГОСТ 6867-75) и скорость газопроницаемости (ISO 15105-1 (по гелию) двухслойных материалов.

Для определения сопротивления расслаиванию вырезались образцы размером 200x25 мм, которые предварительно расслаивались и затем проводили испытание на горизонтальной разрывной машине Lab-Think, скорость испытания 100 мм/мин.

Определение скорости газопроницаемости происходило на испытательной установке VAC-VBS Labthink Instruments методом равного давления (0,5 МПа) по ISO 15105-1 (по гелию). Круглые образцы изготавливали из заготовок площадью 28,27 см².

На рисунке 2 представлены зависимости сопротивления расслаиванию от температуры прессования.

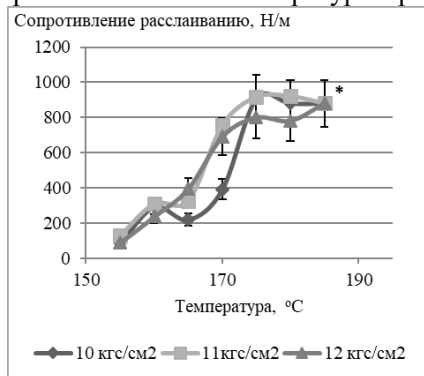


Рис. 2. Зависимость сопротивления расслаивания от температуры прессования (* когезионный разрыв пленки).

Из представленных результатов видно, что при температурах прессования ниже 170 °C сопротивление расслаиванию не превышает 400 Н/м. Поскольку температура плавления данной марки ТПУ составляет 167-170 °C [8], то здесь сцепление между слоями происходит за счет деформации пленки и проникновения в узлы переплетения ткани.

При температурах 170 °C и выше начинается плавление ТПУ, в результате чего пленка при таких условиях плавится, затекая между нитями полотна, при этом смачивая полиэфирные нити и, таким образом, образуя более прочное соединение слоев. Сопротивление расслаиванию сначала возрастает в 2 раза, затем остается практически неизменным и составляет 900±100 Н/м. При температуре 185 °C ТПУ окончательно расплавляется и переходит в вязкотекучее состояние, в связи с чем пленка при прессовании полностью затекает с противоположной стороны ткани и теряет свою целостность. При таких условиях прессования при расслаивании происходит когезионный разрыв подложки без расслаивания соединения. При изменении давления прессования можно отметить, что сопротивление расслаиванию незначительно растет, но не является основополагающим условием создания подобных материалов.

В таблице 1 представлены результаты скорости газопроницаемости (по гелию) от параметров прессования образцов.

Таблица 3. Результаты измерений скорости газопроницаемости.

Скорость газопроницаемости, см ³ /м ² ·сут·Па			
Давление, кгс/см ² \ Температура, °C	10	11	12
155	_*	_*	_*
160	_*	_*	_*
165	6,57	-	-
170	2,39	2,44	-
175	2,38	2,30	2,18
180	2,17	-	-
185	_*	_*	_*

В таблице значком * отмечено, что образец потерял свою целостность, в результате чего скорость газопроницаемости выросла многократно.

Взаимодействие матрицы и наполнителя играет ключевую роль в обеспечении необходимой газопроницаемости. ТПМ с точки зрения газопроницаемости необходимо рассматривать как наполненную пленку, где в качестве наполнителя выступают нити тканевого слоя [9].

В связи с этим принципиально важное значение имеет значение адгезионной прочности и степень смачивания волокон.

При температурах, не превышающих температуру плавления, ТПМ не обладает необходимыми барьерными свойствами. Скорее всего, это связано с тем, что при таких низких температурах ТПУ лишь деформируется и продавливается в ткань, тем самым теряя свои барьерные свойства.

При температурах 155-160 °C у образца в процессе испытания теряется целостность, в связи с чем

скорость газопроницаемости настолько высока, что ее не удастся установить. Высокая скорость газопроницаемости для образца, отпрессованного при 165 °C и 10 кгс/см², обусловлена плохим взаимодействием между пленкой и тканью.

В интервале 170-180 °C значение скорости газопроницаемости снижается более чем в 2,5 раза и принимает значение 2,17-2,39 см³/м²·сут·Па.

С другой стороны, чрезмерное поднятие температуры ведёт к излишнему растеканию расплава полимерной матрицы и, следовательно, к резкой потере целостности барьерного слоя. Данная картина наблюдалась для всех образцов, отпрессованных при температуре 185 °C.

Давление прессования в данном случае также не является ключевым фактором, обеспечивающим низкие значения скорости газопроницаемости. Однако,

стоит отметить, что при температуре 175 °С данный параметр снижается на 9%.

Таким образом, для получения заданных адгезионных свойств и низкой газопроницаемости двухслойных тканеплёночных комбинированных материалов оптимальными условиями прессования являются температуры от 175 до 180 °С и давление 12 кгс/см².

Заключение

В ходе работы был проведен анализ зависимости адгезионных характеристик и газопроницаемости двухслойных тканепленочных комбинированных материалов в зависимости от условий их создания.

При изучении характеристик удалось установить температурный интервал прессования, где достигается максимальное сопротивление расслаиванию, при котором комбинированный материал не теряет своей целостности. При этом в материале обеспечиваются низкие значения газопроницаемости по гелию. Давление прессования не оказало такого влияния, но его увеличение привело к небольшому улучшению исследуемых параметров.

Таким образом, тканеплёночные комбинированные материалы разработанной конструкции следует создавать при условиях, когда пленочный материал начинает свое плавление для обеспечения необходимой прочности соединения слоев, но не должен переходить в вязкотекучее состояние, где он теряет свою целостность и герметичность.

Для подобранных материалов такими условиями прессования являются температура от 175 °С до 180 °С и давление 12 кгс/см².

Список литературы

1. Банникова О.А., Филинская Ю.А., Ананьев В.В. Решение проблем энерго-и ресурсосбережения

при производстве многослойных пленочных материалов // Приоритетные научные направления: от теории к практике. 2013. № 7. С. 73-76.

2. Темникова Н.А., Слесарева А.А., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Многослойная пленка с барьерным слоем на основе полиамида // Вестник Технологического университета. 2015. Т. 18. № 14. С. 66-69.

3. Шеленков П.Г., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Газопроницаемость пленок на основе смесей полиэтиленов низкой плотности – сэвиленов с целлюлозосодержащими наполнителями // Тонкие химические технологии. 2025. Т. 20. №2. С. 146-155. DOI: 10.32362/2410-6593-2025-20-2-146-155

4. Верба Г.Е. и др. Современные мировые тенденции создания воздухоплавательной техники в интересах силовых ведомств // Известия Южного федерального университета. Технические науки. 2012. Т. 128. № 3. С. 49-58.

5. Чайкун А. М., Сергеев А. В., Правада Е. С. Эластомерно-тканевые материалы для изделий специальной техники (обзор) // Труды ВИАМ. 2023. № 6 (124). С. 25-37.

6. Иваненко Т.А., Каракашьян З.З. Комбинируем свойства полимерных плёнок // Пластикс. 2007. № 6. С. 73-79.

7. Hepburn C. Polyurethane elastomers. – Springer Science & Business Media, 2012.

8. Gryshchuk O. Commercial condensation and addition thermoplastic elastomers: Composition, properties, and applications // Handbook of Condensation Thermoplastic Elastomers. 2005. PP. 489-519.

9. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия». 1974, 269 с.

УДК 544.4

Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Горбунов М.А., Кислова П.К., Боваева А.Т., Баскакова А.В.

Сравнительный анализ механизмов окисления алкилароматических углеводородов

Бухаркина Татьяна Владимировна – д.х.н., профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Вержичинская Светлана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, verzhichinskaia.s.v@muctr.ru;

Горбунов Максим Александрович – аспирант кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Кислова Полина Константиновна – студент магистратуры группы ПИШ;

Боваева Александра Тимуровна – студент магистратуры группы ПИШ;

Баскакова Алина Витальевна – студент бакалавриата группы П-46;

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

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

В статье проведено сопоставление элементарных стадий механизмов жидкофазного окисления этилбензола и п-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта. Выявлен ряд стадий являющихся характеристическими для алкилароматических углеводородов. Показана возможность кинетического описания процесса окисления алкилароматических углеводородов с различными заместителями в схожих условиях с учетом индивидуальных стадий механизма.

Ключевые слова: алкилароматические углеводороды, механизм, окисление, классификация

Comparative analysis of the oxidation mechanisms of alkylaromatic hydrocarbons

Buharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Gorbunov M.A., Kislova P.K., Bovaeva A.T., Baskakova A.V.

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

The article compares the elementary stages of the mechanisms of liquid-phase oxidation of ethylbenzene and p-xylene with atmospheric oxygen in the presence of cobalt stearate. A number of stages characteristic of alkylaromatic hydrocarbons have been identified. The possibility of kinetic description of the oxidation process of alkylaromatic hydrocarbons with different substituents under similar conditions, taking into account individual stages of the mechanism, has been demonstrated.

Key words: alkylaromatic hydrocarbons, mechanism, oxidation, classification

Введение

В настоящее время для промышленного использования требуется большое количество органических веществ различного строения, синтезируемых на основе прекурсоров – ароматических кислот разной основности и структуры. Перспектива в получении ароматических кислот, таких как терефталевая, бензойная и п-толуиловая, состоит не только в самих индивидуальных веществах, но и в дальнейшем их применении в качестве промежуточных для синтеза полимеров, синтетических волокон и пластификаторов. В настоящее время для производства кислот используют промышленный метод жидкофазного окисления кислородом воздуха углеводородов различной степени замещения в бензольном кольце.

Несмотря на обширную базу знаний, посвященную механизму процесса окисления, до сих пор невозможно выявить адекватную кинетическую модель процесса, учитывающую особенности строения гомологов бензола, таких как, этилбензол (ЭБ), п-ксилол (ПК), кумол и псевдокумол. Поиск структурных параметров, отражающих влияние строения углеводорода на скорость его окисления и качественный состав продуктов, позволит прогнозировать количественный выход целевых веществ для ароматического углеводорода любого строения.

Ранее, в работах [1] и [2] рассматривались процессы окисления этилбензола и п-ксилола. Анализ работ показал, что реакции окисления этих веществ отличаются по продуктам и нескольким стадиям процесса.

Таким образом, целью настоящего исследования является сопоставление механизмов окисления ароматических углеводородов с целью выявления однотипных стадий и возможности создания кинетической модели индивидуальных углеводородов с алифатическими заместителями определенного вида.

Обсуждение результатов

На основе предыдущих исследований выявлено, что процесс жидкофазного окисления алкилароматических соединений является радикально-цепным с вырожденным разветвлением при распаде гидропероксида углеводорода на молекулярные продукты [3], и, следовательно, общая схема жидкофазного окисления молекулярным кислородом может быть представлена рядом параллельно-последовательных превращений от исходного углеводорода до кислот (рис. 1).



Рис. 1 Схема жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов

Согласно общей схеме образования спиртов, альдегидов и кетонов, индивидуальные схемы окисления будут отличаться числом путей развития процесса окисления и видом полупродуктов для различных углеводородов, таких как этилбензол, п-ксилол, кумол, псевдокумол и мезитилен.

Авторы данной работы предлагают все исходные алкилароматические углеводороды, которые могут быть подвергнуты окислению, разделить на три группы в зависимости от структурной формулы: углеводороды с одним линейным заместителем; углеводороды с одним разветвленным заместителем и углеводороды, имеющие несколько заместителей, согласно таблице 1. Подобное разбиение на группы в дальнейшем даст

возможность выстроить аналогию в механизмах окисления различных алкилароматических углеводородов. Так, например, в зависимости от числа заместителей в ароматическом кольце будет меняться количество путей окисления. В то же время строение самого заместителя может влиять на наличие стерических затруднений при взаимодействии веществ.

Таблица 1. Пути развития процесса окисления ароматических углеводородов

Группа	Строение	Особенности	Тип продукта
1	один линейный заместитель, до C ₅	учет типа полупродукта	бензойная кислота, спирт, кетон (C ₂ -C ₅), альдегид (C ₁)
2	один разветвленный заместитель	место разветвления; стерические трудности, по сравнению с 1 группой	бензойная кислота, спирт, кетоны
3	несколько заместителей: А) простые(линейные) Б) сложные(разветвленные)	взаимное влияние радикалов на реакционную способность, стерические трудности	продукты аналогичны группам 1 и 2

Различные заместители в ароматическом кольце, очевидно, влияют на часть стадий механизма процесса окисления, но среди них возможно выявить те, которые будут идентичными для ароматических углеводородов любого строения. Как видно из рисунка 1, гидропероксид углеводорода является ключевым промежуточным продуктом при окислении алкилароматических углеводородов. Следовательно, нюансы в стадиях окисления углеводородов с участием гидропероксида могут объяснять различия в скоростях стадий процесса и виде полупродуктов реакции.

Одним из факторов, обеспечивающих несовпадение в стадиях механизма окисления двух углеводородов, является наличие разнообразных промежуточных продуктов.

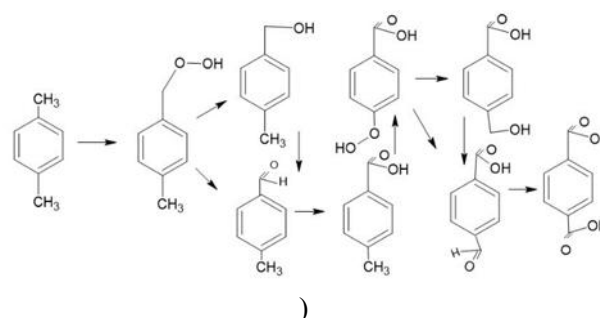
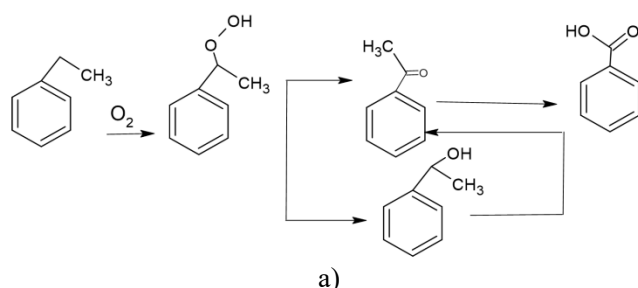


Рисунок 2 Схема жидкофазного окисления а) этилбензола и б) п-ксилола

Промежуточным продуктом окисления этилбензола (рис. 2а) является ацетопенон, а п-ксилола – п-толуиловый альдегид (рис. 2б). Альдегиды обладают большей реакционной способностью, по сравнению с кетонами и являются инициаторами цепных процессов. Следовательно, при последующем моделировании кинетики окисления углеводородов группы 1, за исключением метильных заместителей, и 2 необходимо учитывать побочные реакции свойственные кетонам, а для прочих – побочные реакции альдегидов.

Как было сказано выше, в работах [1] и [2] были рассмотрены механизмы окисления этилбензола и п-ксилола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта с учетом элементарных стадий, представленные в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительная таблица механизмов окисления этилбензола [1] и п-ксилола [2]

Механизм окисления этилбензола	Механизм окисления п-ксилола
1) $\text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+2}\text{St}_2 \dots \text{O}_2]$	1) $\text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+2}\text{St}_2 \dots \text{O}_2]$
2) $[\text{Co}^{+2}\text{St}_2 \dots \text{O}_2] + \text{RCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}^\bullet\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 + \text{продукты}$	2) $[\text{Co}^{+2}\text{St}_2 \dots \text{O}_2] + \text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2^\bullet + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 + \text{продукты}$
3) $\text{RCH}^\bullet\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3$	3) $\text{RCH}_2^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OO}^\bullet$
4) $\text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{RCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{RCH}^\bullet\text{CH}_3$	4) $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + \text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOH} + \text{RCH}_2^\bullet$
5) $2\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{молекулярные продукты}$	5) $2\text{RCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + \text{RCH}_2\text{O}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$
6) $2\text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{O}_2$	6) $2\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{RCH}_2\text{OH} + \text{O}_2$
7) $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3)\text{St}_2$	7) $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H})\text{St}_2$
8) $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3)\text{St}_2$	8) $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCH}_2\text{OH})\text{St}_2$
9) $\text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ $\text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2^\bullet$	9) $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \rightarrow [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{OH}]$ $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{OH}] \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOH} + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^\bullet]$ $[\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^\bullet] + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{HO}_2^\bullet$
10) $\text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{RCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{RCH}^\bullet\text{CH}_3$	10) $\text{RCH}_2\text{O}^\bullet + \text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{RCH}_2^\bullet$
11) $\text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{RCH}_2\text{CH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{RCH}^\bullet\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	11) $\text{RCH}_2\text{O}^\bullet + \text{RCH}_3 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{RCH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$
12) $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{H}_2\text{O}$	12) $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{O}^\bullet + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13) $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3/\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 \rightarrow [\text{Co}^{+2} \dots \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3/\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3]\text{St}_2$	13) $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \rightarrow \text{RCO}^\bullet + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14) $\text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2$	14) $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RCH}_2\text{OOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2$
15) $\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 \rightarrow \text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2$	15) $\text{RCH}_2\text{OOH} + \text{Co}^{+2}\text{St}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{O}^\bullet + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2$
16) $\text{RCH}(\text{OO}^\bullet)\text{CH}_3 + \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{RCH}(\text{O}^\bullet)\text{CH}_3$	16) $2 \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \rightarrow [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}]$ $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}] \rightarrow \text{RCOOH} + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^\bullet]$
17) $\text{RCOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})\text{St}_2$	17) $\text{RCOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})\text{St}_2$
18) $\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{RCOOH} \leftrightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{RCOOOH}$	18) $\text{RCH}_2\text{OOH} + \text{RCOOH} \leftrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{RCOOOH}$
19) $\text{RCOOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}]$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] + \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})_2\text{St}_2 + \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] \rightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})\text{St}_2] + 0,5\text{O}_2$	19) $\text{RCOOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}]$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] + \text{RCH}_2\text{OH} \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOH}] + \text{RCH}_2\text{OOH}$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] \rightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOH}] + 0,5\text{O}_2$
21) $\text{X} \rightarrow \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3\text{x}$	21) $\text{X} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOHx}$
22) $\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})\text{St}_2 + \text{RCOOH} \rightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})_2\text{St}_2$	22) $\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})\text{St}_2 + \text{RCOOH} \rightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})_2\text{St}_2$
23) $\text{RCOOOH} + \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_3 + \text{RCOOH}$	23) $\text{RCH}_2\text{OO}^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{HO}_2^\bullet$
	24) $\text{HO}_2^\bullet + \text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$

Обозначения:

- окисление ЭБ: RCH_2CH_3 – этилбензол; $\text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ – метилфенилкарбинол; $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ – ацетофенон; $\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ – гидроперекись этилбензола; RCOOH – бензойная кислота; RCOOOH – надбензойная кислота.
 - окисление ПК: RCH_3 – п-ксилол; RCH_2OH – 4-метилбензиловый спирт; $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ – 4-метилбензойный альдегид; RCH_2OOH – гидроперекись п-ксилола; RCOOH – п-толуиловая кислота; RCOOOH – над(п-толуиловая) кислота.

Как видно из данных таблицы 2, в механизмах окисления ЭБ и ПК есть идентичные реакции. В основном таковыми являются стадии, в которых участвуют комплексные соединения металла переменной валентности. Очевидно, при изменении вида каталитической системы при окислении углеводорода, т.е. использовании иных солей кобальта, например, нафтенатов, или марганцевых органических солей, указанные стадии нельзя будет переносить, как тождественные, для других углеводородов. Тем не менее, часть элементарных стадий, протекающих без участия катализатора, также можно считать схожими для различных углеводородов вследствие сопоставимости их констант скоростей реакций. Интересен факт, что отличающимися стадиями окисления для углеводородов различного строения могут быть не только те, в которых участвуют промежуточные продукты, характерные для конкретного углеводорода. Так, скорость образования надкислоты для этилбензола по реакции 18) и участия ее в комплексе реакций 19) на порядок ниже, чем для п-ксилола (табл. 3), за счет большей подвижности кислотного протона у п-толуиловой кислоты. Изменение

скоростей элементарных стадий связано со строением участвующих и образующихся в них радикалов, пероксидов и альдегидных комплексов. Образование устойчивого радикала RCH^+CH_3 по реакции 4) протекает с большей скоростью по сравнению с RCH_2^+ , при этом отсутствие стабилизирующего эффекта метильной группы в RCH_2OOH незначительно увеличивает скорость реакции 5) в отличие от участия на стадии 9) альдегидных комплексов.

Анализ скоростей реакций для элементарных стадий окисления ЭБ и ПК показал, что значения констант скоростей отличаются для стадий – 4), 5), 9), 16), 18) и 19), тогда как остальные значения констант сопоставимы.

Таким образом, из всего набора констант скоростей реакций, описывающих превращения углеводородов при их окислении, достаточно определять численные значения для исследуемых веществ только для указанных стадий, остальные приравнивая к значениям констант, найденных для ЭБ/ПК.

Таблица 3. Индивидуальные стадии окисления веществ

Стадии механизма для этилбензола	Стадии механизма для п-ксилола
4) $\text{RCH}(\text{OO}^+)\text{CH}_3 + \text{RCH}_2\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{RCH}^+\text{CH}_3$ $k^4_{\text{ЭБ}} = 2850 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	1) $\text{RCH}_2\text{OO}^+ + \text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOH} + \text{RCH}_2^+$ $k^4_{\text{ПК}} = 1700 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$
5) $2\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{молекулярные продукты}$ $k^5_{\text{ЭБ}} = 20000 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	5) $2\text{RCH}_2\text{OOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OO}^+ + \text{RCH}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $k^5_{\text{ПК}} = 30000 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$
9) $\text{RCH}(\text{OO}^+)\text{CH}_3 + \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCH}(\text{O}^+)\text{CH}_3 + \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ $\text{RCH}(\text{O}^+)\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 + \text{HO}_2^+$ $k^9_{\text{ЭБ}} = 9800 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	9) $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \rightarrow [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{OH}]$ $\text{RCH}_2\text{OO}^+ + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{OH}] \rightarrow \text{RCH}_2\text{OOH} + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^+]$ $[\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^+] + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} + \text{HO}_2^+$ $k^9_{\text{ПК}} = 600000 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$
16) $\text{RCH}(\text{OO}^+)\text{CH}_3 + \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3 \rightarrow \text{RCOOH} + \text{RCH}(\text{O}^+)\text{CH}_3$ $k^{16}_{\text{ЭБ}} = 500 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	16) $2 \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \rightarrow [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}]$ $\text{RCH}_2\text{OO}^+ + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}] \rightarrow \text{RCOOH} + [\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H} \dots \text{RCH}_2\text{O}^+]$ $k^{16}_{\text{ПК}} = 100000 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$
18) $\text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3 + \text{RCOOH} \leftrightarrow \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{RCOOOH}$ $k^{18}_{\text{ЭБ}} = 1,5 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	18) $\text{RCH}_2\text{OOH} + \text{RCOOH} \leftrightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{RCOOOH}$ $k^{18}_{\text{ПК}} = 15 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$
19) $\text{RCOOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}]$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] + \text{RCH}(\text{OH})\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})_2\text{St}_2 + \text{RCH}(\text{OOH})\text{CH}_3$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] \rightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)(\text{RCOOH})_2\text{St}_2] + 0,5\text{O}_2$ $k^{19}_{\text{ЭБ}} = 1,5 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$	19) $\text{RCOOOH} + \text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}]$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] + \text{RCH}_2\text{OH} \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOH}] + \text{RCH}_2\text{OOH}$ $[\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOOH}] \rightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH}^-)\text{St}_2 \dots \text{RCOOH}] + 0,5\text{O}_2$ $k^{19}_{\text{ПК}} = 15 \text{ л/}(\text{моль} \cdot \text{мин})$

С учетом того, что согласно предлагаемой авторами классификации алкилароматических углеводородов этилбензол относится к группе 1, а п-ксилол – к группе 3А, для близких к ним по строению алкилароматических углеводородов можно будет проецировать

механизмы процесса окисления этилбензола на кумол, а п-ксилола – на псевдокумол и мезитилен (табл. 4) и предположить возможность моделирования механизма окисления на основе предыдущих исследований, а также возможные особенности процесса.

Таблица 4. Индивидуальные особенности исследуемых веществ на примере этилбензола, *p*-ксилола, мезитилена, кумола и псевдокумола

Группа	Строение	Аналог	Тип продукта	Особенности процесса
2	кумол	этилбензол	бензойная кислота, спирт, кетон	стерические затруднения, уменьшающие скорость процесса окисления [4]
3А	псевдокумол	<i>p</i> -ксилол	кислота, спирт, альдегид	орто-эффект [5]
3А	мезитилен	<i>p</i> -ксилол	кислота, спирт, альдегид	нет

Наличие стерических затруднений в веществе обусловлено тем, что устойчивость комплексных соединений зависит от пространственного окружения донорных атомов. Введение заместителей в положения, влияющие на донорные атомы, может затруднить образование комплекса [4], как в случае кумола. При этом, когда в ароматической кислоте метильная группа находится в орто-положении к карбоксильной, стерические препятствия заставляют карбоксильную группу «выкручиваться» из плоскости бензольного кольца. Скручивание подавляет резонанс карбоксильной группы с фенильным кольцом, что приводит к повышению кислотности карбоксильной группы и облегчает образование комплекса [5].

Заключение

Исходя из вышесказанного, в дальнейшем целесообразно проводить исследования по окислению мезитилена, так как вследствие наличия у него трех простых метильных заместителей в мета-положении к друг другу в ходе реакции не будет наблюдаться влияние стерических затруднений на процесс окисления, а кинетическая модель окисления *p*-ксилола по первой метильной группе предполагаемо адекватно будет описывать процесс. Предыдущие исследования дают основание предполагать, что в ходе моделирования процесса окисления мезитилена будут меняться только константы индивидуальных стадий, выбор которых основывался на раннее рассмотренных особенностях протекания механизмов у разных групп алкилароматических соединений.

Однако, стоит отметить, что все вышеизложенные сравнения процессов окисления ароматических углеводородов возможны только при проведении этих

процессов в апротонных растворителях, при окислении кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта.

Список литературы

1. Вержичинская С.В., Малинкин Д.А., Шарипов А.А. Индукционный период жидкофазного окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта. Схема превращения реагентов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 10 (159). С. 35-38.
2. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Шуляка С.Е. Жидкофазное окисление параксилола воздухом в присутствии металлов переменной валентности // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 6. С. 32-39.
3. Макаров М. Е. Окисление этилбензола в присутствии кобальтового и кобальтмарганцевого катализаторов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева. Москва. 2010 С. 9-12.
4. Наумов В. И. Мацулевич Ж. В. Ковалева О. Н. Комплексные соединения // Учебное пособие. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева. Нижний Новгород. 2019. С. 135.
5. Кайгородова Е.А. Дядюченко Л.В. Органическая химия // Учебно-методическое пособие. Министерство науки и высшего образования Российской Федерации. Краснодар. 2019. С. 106.

УДК 66.922

Вержичинская С.В., Гришко Л.К., Мохонько Д.С.

Сравнительная характеристика Раман- и ИК-спектров гидропероксидов при прогнозировании кинетических параметров окисления алкилароматических углеводородов

Вержичинская Светлана Владимировна – к.х.н., доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, verzhichinskaia.s.v@muctr.ru;

Гришко Лев Константинович – студент бакалавриата группы П-36;

Мохонько Даниил Сергеевич – студент бакалавриата группы П-36;

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

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

В статье рассмотрены процессы окисления ароматических углеводородов с алкильными заместителями. Показано, что алкильные заместители в гидропероксидах влияют на реакционную способность и электронную плотность колец, сдвигая π -связи. При сравнении интенсивности характеристических пиков ИК- и Раман-спектров пероксидов с константами скоростей элементарных стадий окисления углеводородов было выявлено зависимость от вида заместителя, что может помочь в разработке процесса окисления.

Ключевые слова: Рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия, алкилзамещенные углеводороды, константы полуреакций, реакции окисления, прогнозирование.

Comparative characteristics of Raman and infrared spectra of hydroperoxides in predicting the kinetic parameters of oxidation of alkylaromatic hydrocarbons

Verzhichinskaya S.V., Grishko L.K., Mokhonko D.S.

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

The article discusses the oxidation processes of aromatic hydrocarbons with alkyl substituents and analyzes the relationship between infrared (IR) and Raman spectroscopy and reaction constants. Substituents affect their activity and structure of the rings, shifting the π bonds. A comparison of the peak intensity with the rate constants of oxidation showed a dependence on the type of substituent, which can help in the development of effective catalyst and oxidations process.

Keywords: Raman spectroscopy, IR spectroscopy, alk-Arhydrocarbons, half-reaction constants, oxidation reactions, prediction, chemical reactions.

Введение

Окисление ароматических углеводородов с алкильными заместителями — важный процесс в химии, который имеет значение, как в теории, так и на практике. Понимание механизма их окисления и предсказание констант скоростей реакций элементарных стадий его составляющих является краеугольным камнем разработки эффективных технологий.

Спектральные методы, характеризующие строение вещества, могут быть использованы в качестве численной интерпретации их строения, а именно влияния различного рода заместителей и функциональных групп на химическую активность вещества, что может быть выражено во взаимосвязи интенсивности характеристических спектральных пиков и констант элементарных стадий механизма окисления ароматических углеводородов с алкильными заместителями.

Таким образом, целью работы является сравнительная характеристика ИК- и Раман-спектров и определение возможности их применения для численного определения величины констант скоростей реакций для различных алкилароматических углеводородов, подвергающихся окислению.

Результаты и их обсуждение

Жидкофазное окисление алкилароматических углеводородов протекает по нижеприведенной схеме (рис. 1). Как следует из данной схемы, основным промежуточным продуктом является пероксидное соединение, образующееся первым и принимающее участие во всех остальных стадиях процесса.



Рис.1. Схема окисления ароматических углеводородов с алкильным заместителем

Для сравнения Раман и ИК-спектров был проведен анализ гидропероксидов рядов гомологов алкилароматических углеводородов с различными заместителями (рис. 2). Особое внимание было направлено на монозамещенные вещества ди- три-метилзамещенные углеводороды. Это связано с тем, что именно алкильные заместители больше всего воздействуют на электронную плотность ароматического кольца, сдвигая π -комплекс связей в разные положения. Такие структурные изменения напрямую влияют на реакционную способность соединения. На основании этого предположения были определены основные пути анализа: интенсивность поглощения в ИК-спектрах для колебаний связей π поляризуемость π -системы в рамановских спектрах. Следует отметить, что в работе использовались теоретические ИК- и Раман-спектры [1], так как это позволяет избежать влияния побочных факторов от примесей в исходных веществах, реакционной смеси и условий получения спектра.

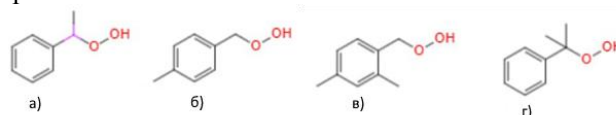
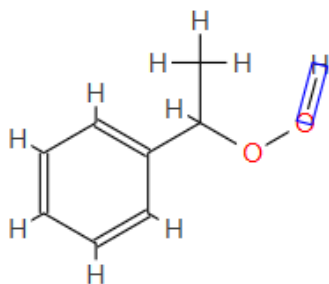


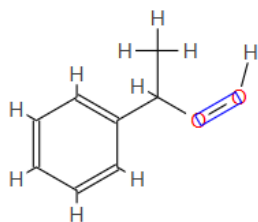
Рис.2. Структурные формулы гидропероксидов анализируемых углеводов:

а) этилбензол, б) п-ксилол, в) псевдокумол, г) изопропилбензол

При взаимодействии пероксидов с другими участниками химических взаимодействий происходит разрыв либо «О-Н», либо «О-О» связей [2], следовательно целесообразно оценивать интенсивность пиков, принадлежащих именно этим связям (рис. 3).



а)



б)

Рис.3. Структурные формулы гидропероксида этилбензола со связями «О-Н» и «О-О» для определения их максимумов поглощения: а) связь «О-Н»; б) связь «О-О»

Согласно данным таблицы 1 пики, характерные для колебания концевой атома «Н» на ИК-спектре более выражены, чем на Раман. Скорее всего это связано с дипольным моментом связи «О-Н», от которого зависит ИК-спектр. Максимумы поглощения для «О» лучше прослеживаются на Раман-спектроскопии, что связано с поляризуемостью связи «О-О». Однако, их максимумы поглощения находятся в группе пиков и сложно идентифицируемы. Следовательно, для количественной оценки интенсивности характеристического пика желательно использовать отдельный пик для связи «О-Н» на длине волны 3535 см^{-1} , поскольку колебания связи в этой области не перекрываются колебаниями других связей и интенсивность этого пика четко определяется.

Таблица 1 Расположение максимумов поглощения для различных связей в молекуле гидропероксида

№ n/n	Тип связи	Длина волны, см^{-1}	Характеристика (ИК-спектр)	Характеристика (Раман спектр)
1	«О-Н»	3535	Отдельностоящий	Отдельностоящий
2	«О-Н»	1232	Интенсивный	Слабая интенсивность
3	«О-Н»	102	Интенсивный	Слабая интенсивность
4	«О-О»	1030	Средняя интенсивность	Средняя интенсивность

Для описания кинетической модели окисления углеводов (рис. 1) проводилось сравнение интенсивностей выбранных характеристических пиков с ключевыми константами скоростей окисления углеводов. Ключевые реакции процесса жидкофазного окисления определялись на основании участия в них пероксидов и перекисных радикалов, а также исходя из сопоставимости численных значений констант скоростей иных элементарных стадий механизма окисления углеводов [3, 4]:

- 1) $\text{ROO}\cdot + \text{УВ} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot (k_1)$;
- 2) $\text{ROO}\cdot + \text{Спирт} \rightarrow \text{RO}\cdot + \text{ROOH}$; $\text{RO}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{KC} + \cdot\text{HO}_2 (k_2)$;
- 3) $\text{ROO}\cdot + \text{KC} \rightarrow \text{R}'\text{COOH} + \text{RO}\cdot (k_3)$;
- 4) $\text{ROOH} + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{COOOH} (k_4)$;
- 5) $[\text{Co}^{+3}(\text{OH})\text{St}_2 \dots \text{R}'\text{COOOH}] + \text{ROH} \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH})\text{St}_2 \dots \text{R}'\text{COOH}] + \text{ROOH} (k_5)$.

Сравнительная характеристика ИК- и Раман-спектров на длинах волн 3500 см^{-1} для констант скоростей реакций 1) – 5) показала наличие удовлетворительных зависимостей для всех рассматриваемых стадий. При

этом порядок расположения веществ на графиках может быть теоретически обоснован с позиций мезомерно-индукционных эффектов в алкилароматических углеводородах и возможности комплексообразования с карбоновыми кислотами, являющимися конечным продуктом процесса окисления.

Наличие стерических затруднений для изопропилбензола – две метильные группы у альфа-атома углерода у бензольного кольца, вызывают наибольшие трудности при взаимодействии с пероксидным радикалом, а метильная группа у того же атома углерода для этилбензола способствует образованию более устойчивого радикала, чем у п-ксилола. При этом для реакции 1) $\text{ROO}\cdot + \text{УВ} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}\cdot$ характер зависимости интенсивности характеристических пиков, полученных по ИК-спектрам – логарифмический (рис. 4), в то время как для Раман-спектров – параболический. Вероятно, это связано с большей чувствительностью к симметрии молекул Раман-спектров [5], тогда как ИК-спектр нацелен на изменение дипольного момента при колебаниях. Дипольный момент и поляризация – это взаимосвязанные характеристики.

Поляризация является причиной возникновения дипольного момента, а дипольный момент, в свою очередь, способен влиять на способность молекулы к поляризации. В данном случае для прогнозирования констант скоростей элементарных стадий могут быть использованы обе зависимости, не взирая на больший коэффициент детерминации данных Раман-спектров.

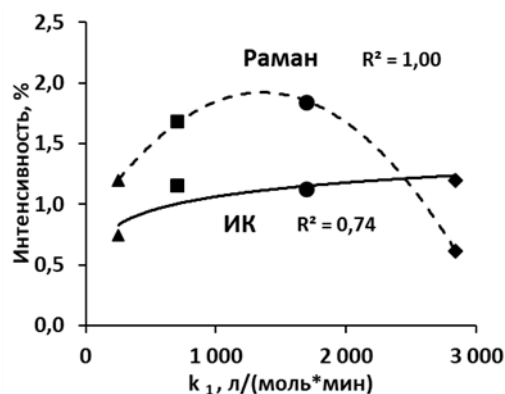


Рис. 4. Зависимости интенсивности максимумов поглощения пероксидов углеводородов от констант 1) реакции: ▲ – кумол; ● – этилбен-зол; • – п-ксилол; ■ – псевдокумол

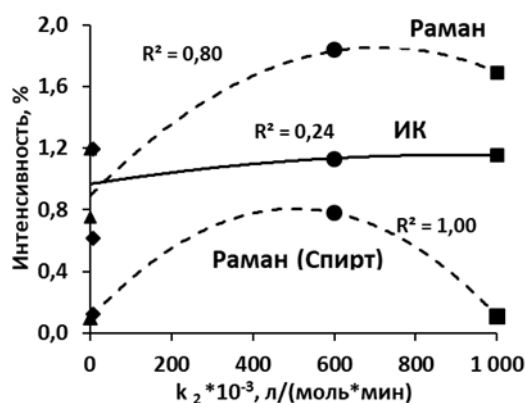


Рис. 5. Зависимости интенсивности максимумов поглощения пероксидов и спиртов от констант 2) реакции: ▲ – кумол; ● – этилбен-зол; • – п-ксилол; ■ – псевдокумол

Константы скорости реакции $\text{ROO}^\bullet + \text{Спирт} \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{ROOH}$; $\text{RO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{KC} + \bullet\text{HO}_2$ целесообразно определять по спектрам комбинационного рассеивания пероксидов ($R^2 = 0,8$) или спиртов ($R^2 = 1,00$). Повысить точность описания констант скоростей элементарных стадий, используя спектральные характеристики соответствующих спиртов, удалось благодаря тому, что интенсивности пиков, полученные по данным Раман-спектров и константы скорости реакции 2) для метилфенилкарбинола и диметилфенилкарбинола близки и составляют $0,12\% / 9,8 \cdot 10^3 \text{ л/(моль*мин)}$ и $0,1\% / 1,5 \cdot 10^3 \text{ л/(моль*мин)}$ соответственно, тогда как в случае окисления углеводородов, имеющих метильную группу, в реакции 2) сначала происходит образование комплекса спирта с альдегидом и последующее его взаимодействие с пероксидным радикалом, что находит отражение повышении скорости данной реакции по сравнению с окислением

углеводородов, содержащими в алкильном заместителе более 1 атома углерода, на порядки.

То же можно сказать и про описание констант скоростей реакции 3) $\text{ROO}^\bullet + \text{KC} \rightarrow \text{R}'\text{COOH} + \text{RO}^\bullet$. В реакции 3) принимает участие промежуточный продукт – карбонильное соединение, поэтому, возможно, спектральная характеристика их гомологов с учетом участия альдегида или кетона, в зависимости от исходного окисляемого углеводорода, позволит получить более точное описание зависимости интенсивности. Однако, на текущем этапе исследования проверить это не представлялось возможным, так как экспериментально получены данные по скоростям окисления только для псевдокумола и п-ксилола, поэтому, для описания использовались спектральные характеристики для Раман-спектров ароматических кислот (рис. 6, 7), образующихся в этой реакции и реакциях 4) $\text{ROOH} + \text{R}'\text{COOH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}'\text{COOOH}$ и 5) $[\text{Co}^{+3}(\text{OH})\text{St}_2 \dots \text{R}'\text{COOOH}] + \text{ROH} \leftrightarrow [\text{Co}^{+3}(\text{OH})\text{St}_2 \dots \text{R}'\text{COOH}] + \text{ROOH}$.

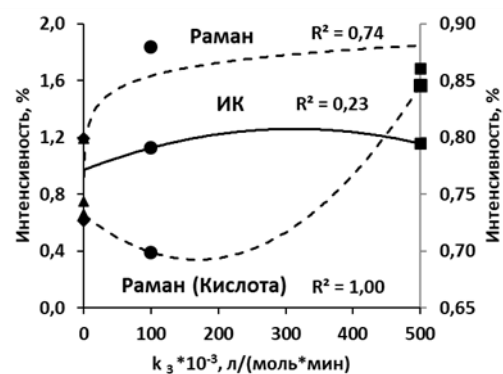


Рис. 6. Зависимости интенсивности максимумов поглощения пероксидов и кислот углеводородов от констант 3) реакции: ▲ – кумол; ● – этилбен-зол; • – п-ксилол; ■ – псевдокумол

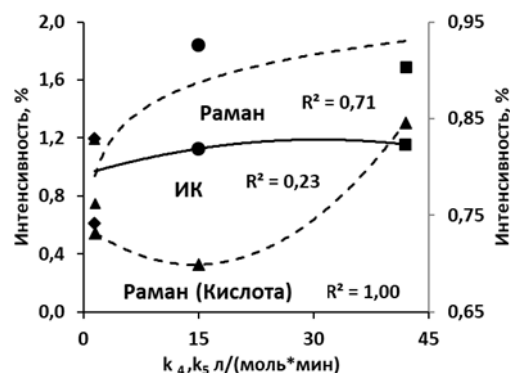


Рис. 7. Зависимости интенсивности максимумов поглощения пероксидов и кислот углеводородов от констант 4) и 5) реакции: ▲ – кумол; ● – этилбен-зол; • – п-ксилол; ■ – псевдокумол

Для всех трех реакций 3) – 5) описание было удовлетворительным ($R^2 = 1,00$), причем последовательность расположения веществ на рис. 7 может быть объяснена различной кислотностью образующихся карбоновых кислот (табл. 2) и снижением скорости окисления за счет вовлечения части катализатора в

процесс образования нерастворимого осадка при увеличении числа заместителей в бензольном кольце, уменьшающим растворимость кислот [6].

Таблица 2 Константы диссоциации карбоновых кислот

Вещество	Константа диссоциации
Бензойная кислота	4,21
п-Толуиловая кислота	4,29
2,4-Ксилиловая кислота	4,34

Заключение

Естественно, заключительное определение вида зависимостей следует только после расширения экспериментальной базы исследований, например, для м-ксилола или пропилбензола. Тем не менее, уже сейчас возможно утверждать, что спектрометрические методы, в частности, Рамановская спектроскопия может быть применена для прогнозирования констант скоростей элементарных стадий механизма жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов.

Список литературы

1. <https://ir.cheminfo.org/>
2. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Зинченко В.В., Федюшкина А.Г. Строение и взаимное превращение комплексов металлов переменной валентности в реакциях жидкофазного окисления

этилбензола в апротонном растворителе // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Москва. РХТУ им. Д.И. Менделеева. Т. 11 (XXX). 2019. С.12-14.

3. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Кислова П.К. Кинетическая модель жидкофазного окисления изопропилбензола кислородом воздуха в присутствии кобальтового катализатора // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2023. Т. 37. №8. с. 70-74.

4. Acentric factors in kinetic modeling of the oxidation process of alkyl-fermented aromatic hydrocarbons Buharkina T.V., Verzhichinskaya S.V., Gorbunov M.A., Kislova P.K., Bovaeva A.T. В книге: Mechanisms of Catalytic Reactions s (MCR-XII). Abstracts XII International Conference. Novosibirsk, 2024. С. 295-296.

5. Игнатенко Н.М., Мельников Г.А., Беседин А.Г., Сучилкин В.В., Манжос О.А., Громов А.С. Результаты исследований методами КР- и ИК-спектроскопии некоторых аренов // МТО-43. 2019. С.133-141. ISBN 978-5-9908273-1-8

6. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Горбунов М.А., Кислова П.К. Каталитические комплексы системы окисления алкилароматических углеводородов кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Москва. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2024. Т. 38. № 7. с. 17-21

УДК 547.562.4

Р.А. Козловский, Ю.П. Сучков, И.А. Козловский, В.С. Дубровский, А.И. Луганский, М.Р. Козловский, А.А. Гурьянов, Князев М. Ю., Дюбанов М. В.

Разработка математической модели реактора и технологической схемы промышленного получения 2-феноксизэтанола

Козловский Роман Анатольевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ХТООиНХС;

Сучков Юрий Павлович – к.т.н., доцент кафедры ХТООиНХС;

Козловский Иван Анатольевич – к.х.н., доцент кафедры ХТООиНХС;

Дубровский Виталий Сергеевич – ассистент кафедры ХТООиНХС;

Луганский Артур Игоревич – к.т.н., доцент кафедры ХТООиНХС;

Козловский Михаил Романович – инженер кафедры ХТООиНХС;

Гурьянов Александр Александрович – студент группы МП-12;

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

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

Князев Михаил Юрьевич - советник генерального директора;

Дюбанов Михаил Викторович - директор по инновациям;

Общество с ограниченной ответственностью «Инвестиционно-промышленный концерн «ЗВЕЗДА».

Разработана математическая модель полупериодического реактора получения 2-феноксизэтанола. Проведена оптимизация значения константы протолитического равновесия между алкоголят-анионом и фенолят-анионом ($K=300$), при котором достигается максимальное соответствие экспериментально полученных данных по составу реакционных смесей с рассчитанными по модели. Произведен расчет полупериодического реактора опытно-промышленной линии производства 2-феноксизэтанола мощностью 350 т/год. Предложена принципиальная технологическая схема промышленного производства 2- феноксизэтанола.

Ключевые слова: 2-фэноксизэтанол, оксид этилена, фенол, синтез, математическая модель, технологическая схема

Development of a mathematical model of a reactor and a process flow chart for industrial production of 2-phenoxyethanolR.A. Kozlovskiy¹, Yu.P. Suchkov¹, I.A. Kozlovskiy¹, V.S. Dubrovskiy¹, A.I. Luganskiy¹, M.R. Kozlovskiy¹, A.A. Guryanov¹, M.Yu. Knyzev², M.V. Dyubanov²¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Limited Liability Company "Investment and Industrial Concern "ZVEZDA".

A mathematical model of a semi-batch reactor for producing 2-phenoxyethanol has been developed. The value of the protolytic equilibrium constant between the alcoholate anion and the phenolate anion ($K=300$) has been optimized, which achieves maximum agreement between the experimentally obtained data on the composition of the reaction mixtures and those calculated using the model. A semi-batch reactor for a pilot industrial line for producing 2-phenoxyethanol with a capacity of 350 tons has been calculated.

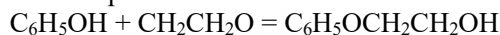
Key words: 2-PHENOXYETHANOL, ETHYLENE OXIDE, PHENOL, SYNTHESIS, mathematical model, process flow chart

Введение

На сегодняшний день в Российской Федерации существует острая необходимость развития рынка малотоннажной и среднетоннажной химической продукции в рамках импортозамещения. Производство 2-феноксизэтанола относится к данному сегменту химической отрасли. Этот продукт находит разнообразное применение: используется как закрепитель духов; средство от насекомых; антисептик; растворитель для ацетата целлюлозы, красителей, чернил и смол; консервант для фармацевтических препаратов, косметики и смазочных материалов; анестетик в рыбной аквакультуре; и в органическом синтезе. Существующий спрос на 2-феноксизэтанол актуализирует задачи по разработке математической модели реактора и технологической схемы его опытно-промышленного производства.

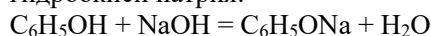
Экспериментальная часть

2-Феноксизэтанол получают взаимодействием фенола и оксида этилена в присутствии катализатора – фенолята натрия:



Реакция образования 2-феноксизэтанола является экзотермической, тепловой эффект составляет 84 кДж/моль окиси этилена.

Катализатор получают взаимодействием фенола и гидроокиси натрия:



В ходе проведения процесса синтеза 2-феноксизэтанола также образуется побочный продукт последовательного присоединения оксида этилена – фенолкарбитол:



Ранее Р.А. Козловским, В.Ф Швецом и М.Г. Макаровым была установлена кинетическая модель окисэтирования фенола [1]. На основании данной модели в настоящей работе была разработана математическая модель реактора полупериодического действия.

Реактор полупериодического действия предусматривает дозирование оксида этилена в реактор с начально загруженным в него фенолом и катализатором. Постепенное дозирование оксида этилена позволяет контролировать тепловыделение в результате экзотермической реакции и удерживать температуру в реакторе в требуемом интервале, поскольку адиабатический разогрев смеси при эквимольном соотношении реа-

гентов превышает 200 °С, что может привести к снижению качества получаемого продукта (осмоление), а в крайнем случае – к пожару и взрыву. При этом для поддержания температуры на заданном уровне тепло реакции отводят с помощью теплоносителя, подаваемого в рубашку и змеевик.

Модель реактора описывается следующими уравнениями:

$$\frac{d[C_2H_4O]}{d\tau} = (-k_1[PhOH][C_2H_4O][PhO^-] - k_2[ROH][C_2H_4O][PhO^-] - k_3[ROH][C_2H_4O][PhOCH_2CH_2O^-])\rho^2 + \frac{G_{O_2}}{0,044(m_{cm,0} + G_{O_2}\tau)} \quad (1)$$

$$\frac{d[PhOH+PhO^-]}{d\tau} = (-k_1[PhOH][C_2H_4O][PhO^-] - k_2[ROH][C_2H_4O][PhO^-])\rho^2 \quad (2)$$

$$\frac{d[PhOCH_2CH_2OH]}{d\tau} = (k_1[PhOH][C_2H_4O][PhO^-] + k_2[ROH][C_2H_4O][PhO^-] - k_3[C_2H_4O][PhOCH_2CH_2O^-][PhOCH_2CH_2OH])\rho^2 \quad (3)$$

$$\frac{d[ROH]}{d\tau} = (k_1[PhOH][C_2H_4O][PhO^-] + k_2[ROH][C_2H_4O][PhO^-])\rho^2 \quad (4)$$

$$k_1 = \exp\left(15.42 - \frac{8291}{T}\right) \quad (5); \quad k_2 = \exp\left(11.34 - \frac{7094}{T}\right) \quad (6); \quad k_3 = \exp\left(16.77 - \frac{8676}{T}\right) \quad (7)$$

$$C_{PhO^-} = \frac{C_{(PhOH+PhO^-)}K + C_{КТ}K + C_{ROH} - \sqrt{(C_{(PhOH+PhO^-)}K + C_{КТ}K + C_{ROH})^2 - 4K^2C_{(PhOH+PhO^-)}C_{КТ}}}{2K} \quad (8),$$

где $[C_2H_4O]$ – концентрация окиси этилена, моль/кг; $[PhOH]$ – концентрация фенола, моль/кг; $[PhO^-]$ – концентрация фенолят-аниона, моль/кг; $[ROH]$ – суммарная концентрация гидроксильных групп всех продуктов окисэтилирования, моль/кг; $[PhOCH_2CH_2O^-]$ – концентрация алкоколят-аниона, моль/кг; $[PhOCH_2CH_2OH]$ – концентрация феноксиэтанола, моль/кг; $C_{КТ}$ – начальная концентрация катализатора, моль/кг; T – температура реакционной смеси, °С.

Для учета разбавления реакционной смеси добавляемой окисью этилена концентрации домножаются на множитель: $\frac{m_{cm,0}}{m_{cm,0} + G_{O_2}\tau}$, где $m_{cm,0}$ – начальная масса реакционной смеси, кг; G_{O_2} – массовый расход окиси этилена, кг/с; τ – время реакции, с.

Температура реакционной массы рассчитывается по уравнению:

$$\frac{dT}{d\tau} = \left(\frac{\Delta H(d[PhC_2H_4OH] + 2 \cdot d[PhC_2H_4OC_2H_4OH]) \cdot m_{cm}}{d\tau} - G_{O_2}C_{p,O_2}(T - T_{O_2,0}) + K_{q,руб}F_{руб}(T_{T,руб} - T) + K_{q,зм}F_{зм}(T_{T,зм} - T) \right) \frac{1}{C_p m_{cm}} \quad (9),$$

где $[PhOCH_2CH_2CH_2CH_2OH]$ – концентрация фенилкарбитола, моль/кг; ΔH – тепловой эффект окисэтилирования, Дж/моль; m_{cm} – текущая масса реакционной смеси, кг; $T_{O_2,0}$ – начальная температура подаваемой окиси этилена; $K_{q,руб}$ – коэффициент теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем в рубашке, Вт/(м²·град); $F_{руб}$ – поверхность теплообмена

рубашки, м²; $T_{T,руб}$ – температура теплоносителя в рубашке, °С; $K_{q,зм}$ – коэффициент теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем в змеевике, Вт/(м²·град); $F_{зм}$ – поверхность теплообмена змеевика, м²; $T_{T,зм}$ – температура теплоносителя в змеевике, °С.

Температура теплоносителя в рубашке рассчитывается по уравнению:

$$\frac{dT_T}{d\tau} = \frac{K_{q,зм}F_{зм}(T - T_{T,зм})}{C_{pT}V_{зм}\rho_T} + \frac{G_{T,зм}(T_{T,0} - T_{T,зм})C_{pT,0}}{C_{pT}V_{зм}\rho_T} \quad (10),$$

где $V_{зм}$ – объем змеевика, м³; ρ_T – плотность теплоносителя при температуре T , кг/м³; C_{pT} – теплоемкость теплоносителя при температуре $T_{T,зм}$, Дж/(кг·град); $C_{pT,0}$ – теплоемкость теплоносителя при начальной температуре $T_{T,0}$, Дж/(кг·град); $G_{T,зм}$ – массовый расход теплоносителя, кг/с.

Температура теплоносителя в змеевике рассчитывается по аналогичному уравнению.

Коэффициент теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем в рубашке рассчитывается по уравнениям:

$$K_{q,руб} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (11)$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu}{d} \lambda \quad (12)$$

$$Nu = 0.36Re^{0.67}Pr^{0.33} \quad (13)$$

$$Re = \frac{nd_m^2\rho}{\mu} \quad (14)$$

$$Pr = \frac{C_p\mu}{\lambda} \quad (15)$$

$$\alpha_2 = \frac{Nu}{(D-d)} \lambda_T \quad (16)$$

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \quad (17)$$

Коэффициент теплопередачи между реакционной смесью и теплоносителем в змеевике рассчитывается по уравнениям:

где $\delta_{ст}$ – толщина стенки, м; $\lambda_{ст}$ – теплопроводность стенки, Вт/(м*град); d – диаметр реактора, м; d_m – диаметр окружности, описываемой мешалкой, м; n – число оборотов, с⁻¹; D – диаметр рубашки, м; V_T – объемный расход теплоносителя, м³/с.

$$Re = \frac{4V_T}{\pi d^2} d\rho_T \quad (18)$$

$$Pr = \frac{\mu_T}{C_{p,T} \lambda_T} \quad (19)$$

$$K_{q,зм} = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_{ст}}{\lambda_{ст}} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad (20)$$

$$\alpha_1 = \frac{Nu}{d} \lambda \quad (21)$$

$$Nu = 0.87 Re^{0.62} Pr^{0.33} \quad (22)$$

$$Re = \frac{n d_m^2 \rho}{\mu} \quad (23)$$

$$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} \quad (24)$$

$$\alpha_2 = \frac{Nu}{d_{зм}} \lambda_T \left(1 + \frac{3.54 d_{зм}}{D_{зм}} \right) \quad (25)$$

$$Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \quad (26)$$

$$Re = \frac{4V_T}{\pi d_{зм}^2} d_{зм} \rho_T \quad (27)$$

$$Pr = \frac{C_{p,T} \mu_T}{\lambda_T} \quad (28)$$

где $d_{зм}$ – диаметр трубки змеевика, м; $D_{зм}$ – диаметр витка змеевика, м.

Для оценки соответствия экспериментальных данных и рассчитанных по модели в полупериодическом реакторе была поставлена серия балансовых опытов с различным соотношением реагентов, в которых анализировался состав полученных реакционных смесей. Эксперименты проводили на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Реактор представлял собой автоклав из нержавеющей стали объемом 310 см³, снабженный внутренней термопарой для контроля температуры реакции и манометром для контроля давления. В процессе синтеза осуществлялось дозирование оксида этилена из емкости-мерника в реактор с начально загруженным в него фенолом и катализатором.

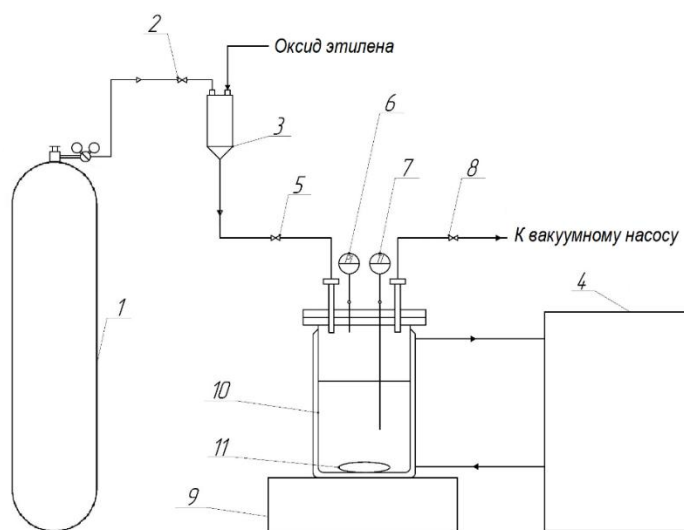


Рис. 1. Лабораторная установка синтеза 2-феноксипропанола в периодическом реакторе (автоклаве): 1 – баллон с азотом, 2, 8 – шаровые краны, 3 – емкость для окиси этилена, 4 – термостат циркуляционный, 5 – регулировочный игольчатый вентиль, 6 – манометр, 7 – термопара, 9 – магнитная мешалка, 10 – реактор-автоклав, 11 – мешалка

Состав продуктов реакции определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Хроматек Кристаллюкс 2000м (ЗАО СКБ “Хроматэк”, Россия) с пламенно ионизационным детектором и капиллярной колонкой длиной 50 м с нанесенной фазой FFAP, газ-носитель – азот. Количественный анализ осуществляли методом внутреннего стандарта, в качестве стандарта использовали *n*-деканол. Количественно находили концентрации следующих веществ: 2-феноксипропанол, фенилкарбитол, фенол.

Эксперименты проводились при температуре 120-130 °С и давлении 0,5-0,9 МПа. Мольное соотношение оксида этилена к фенолу в проведенных экспериментах варьировалось от 0,9:1 до 1,2:1. Реакция проводилась до практически полной конверсии окиси этилена, о чем свидетельствовало установление в реакторе давления, не изменяющегося со временем.

На первом этапе была проведена оптимизация значения константы протолитического равновесия между алколят-анионом и фенолят-анионом К (уравнение

8) с целью достижения максимального соответствия экспериментально полученных составов с рассчитанными по модели (уравнения 1-8). В результате было определено значение $K = 300$. В таблице 1 представлено сравнение экспериментальных данных по со-

ставу полученных реакционных смесей и рассчитанных по модели в тех же условиях. Данные таблицы показывают хорошее совпадение экспериментальных и расчётных концентраций компонентов реакционной смеси при различном соотношении реагентов.

Таблица 1. Экспериментальные и расчётные данные по составу полученных реакционных смесей

№ эксперимента	Начальное мольное соотношение оксида этилена к фенолу	Данные	Концентрация в конечной реакционной массе, % масс		
			Фенол	Феноксизтанол	Фенилкарбитол
1	0,9 : 1	эксперимент	11,2	85,6	2,3
		расчет	10,8	88,3	0,9
2	1 : 1	эксперимент	4,2	92,1	3,3
		расчет	3,6	93,9	2,4
3	1,05 : 1	эксперимент	2,3	93,9	2,8
		расчет	2,5	94,4	3
4	1,05 : 1	эксперимент	2,1	94,1	2,8
		расчет	2,5	94,5	2,9
5	1,1 : 1	эксперимент	0,5	95,3	3,1
		расчет	1,1	94,7	4,2
6	1,2 : 1	эксперимент	0,4	84,9	13
		расчет	0,01	85,6	14,4

Далее полученная модель была использована для расчета полупериодического реактора опытно-промышленной линии производства 2-феноксизтанола мощностью 350 т/год. В качестве реактора был выбран аппарат с механическим перемешивающим устройством, снабженным рубашкой и змеевиком, по ГОСТ 20680-2002 следующих параметров: объем 3,2 м³;

диаметр 1,2 м; высота 3,05 м. По результатам моделирования время проведения реакции составило 6,94 ч. В таблице 2 представлен рассчитанный материальный баланс стадии синтеза в реакторе. Профиль изменения температуры реакционной смеси от времени реакции представлен на рисунке 2.

Таблица 2. Материальный баланс стадии синтеза.

ПРИХОД				РАСХОД			
№	Наименование компонентов	Масса, кг	Массовая доля, %	№	Наименование компонентов	Масса, кг	Массовая доля, %
1	Фенол	1523	66,84	1	Фенол	5,61	0,25
2	Окись этилена	749,9	32,87	2	Окись этилена	6,22	0,27
3	Фенолят натрия	6,625	0,29	3	2-Феноксизтанол	2123,98	93,18
				4	Фенилкарбитол	137,09	6,01
				5	Фенолят натрия	6,625	0,29
	ИТОГО	2279,525	100,00		ИТОГО	2279,525	100,00

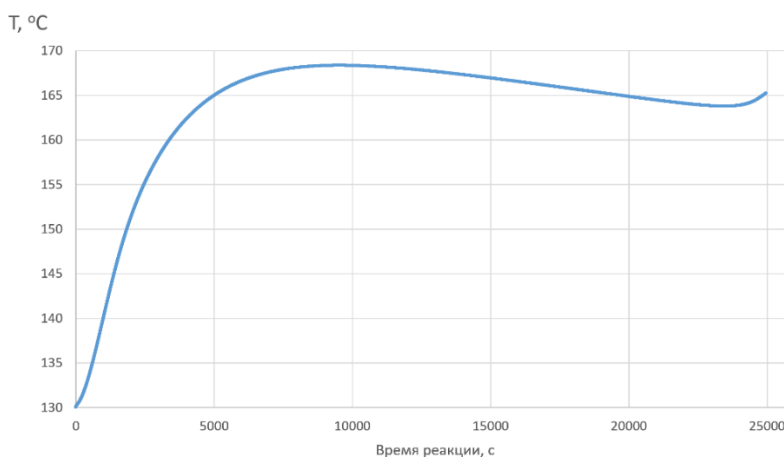


Рис. 2. Профиль температуры реакционной смеси.

Для реализации опытно-промышленного производства феноксиэтанола мощностью 350 т/год была предложена принципиальная технологическая схема, представленная на рисунке 3.

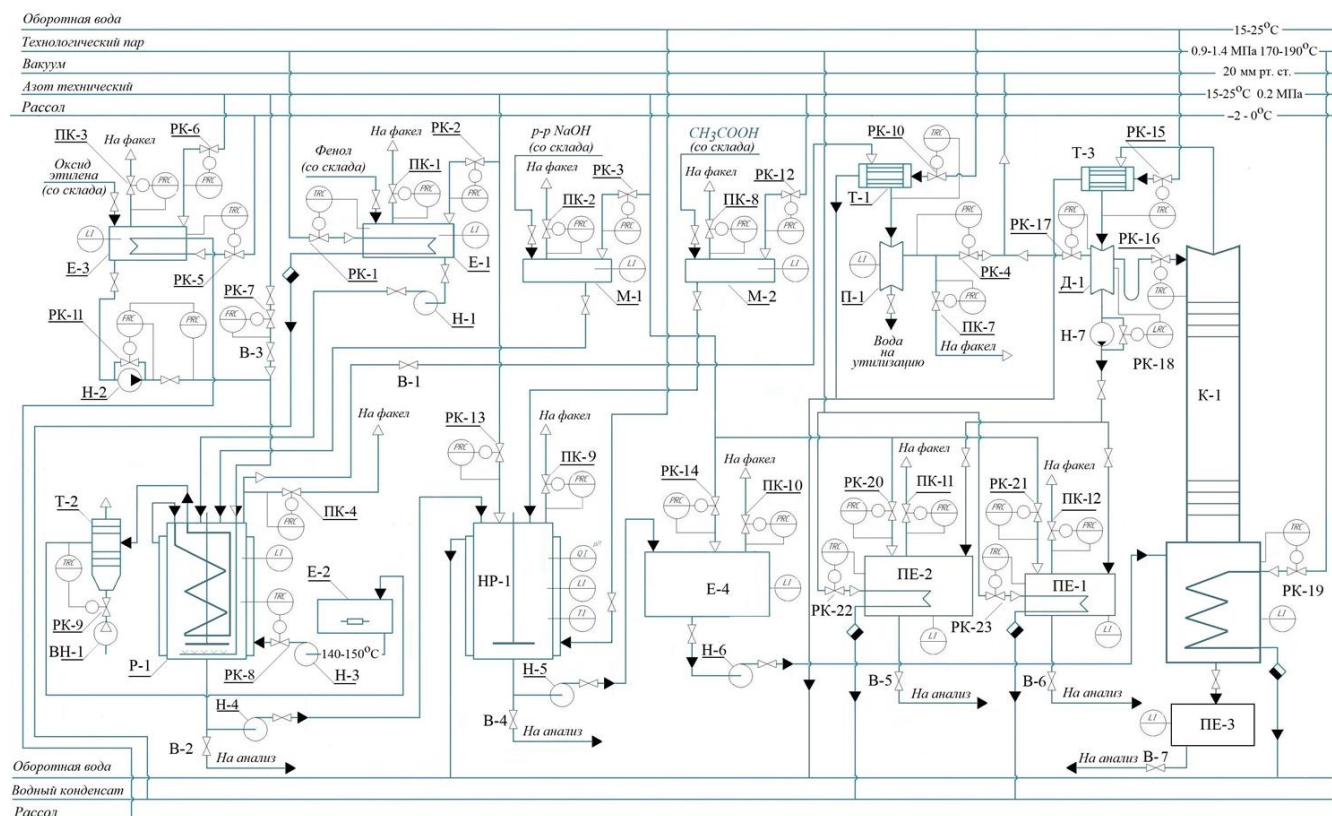


Рис. 3. Технологическая схема полупериодического производства 2-феноксиэтанола.

Технологический процесс включает в себя три основные стадии:

- стадию получения раствора катализатора (фенолята натрия) в исходном веществе (феноле);
- стадию синтеза – взаимодействие фенола с оксидом этилена в присутствии катализатора – фенолята натрия;
- стадию выделения 2-феноксиэтанола из реакционной массы методом ректификации.

Заключение

В настоящей работе на основании ранее опубликованной кинетической модели оксиэтилирования фенола [1] была построена математическая модель полупериодического реактора получения 2-феноксиэтанола. В результате оптимизации полученной модели было определено значение константы протолитического равновесия между алкоколят-анионом и фенолят-анионом ($K=300$), при котором достигается максималь-

ное соответствие экспериментально полученных данных по составу реакционных смесей с рассчитанными по модели.

Полученная модель была использована для расчета полупериодического реактора опытно-промышленной линии производства 2-феноксиэтанола мощностью 350 т/год. В качестве реактора был выбран аппарат с механическим перемешивающим устройством, снабженным рубашкой и змеевиком, по ГОСТ 20680-2002 объемом 3,2 м³. Расчетное время проведения реакции составило 6,94 ч. Предложена принципиальная технологическая схема промышленного производства 2-феноксиэтанола, включающая три основные стадии: получения раствора катализатора в феноле, синтеза и выделения продукта из реакционной массы методом ректификации.

Список литературы

1. Козловский Р.А., Швеиц В.Ф., Макаров М.Г. Особенности кинетики реакции окиси этилена с фенолом // Теоретические основы химической технологии. 1997. Т. 31. №3. С. 269-273

УДК 665.7.038.64

Веселинович А.М., Подпорина Д.А., Касимова О.А., Никитюк Д.С., Раковица Н.Ю., Воронов М.С., Козловский Р.А.

Контролируемая радикальная олигомеризация высших алкилметакрилатов

Веселинович Александр Миланович – аспирант 2 года обучения; aveselinovich@bk.ru

Подпорина Дарья Александровна – студент группы МП-22;

Касимова Ольга Александровна – студент группы П-32

Никитюк Дарья Сергеевна – студент группы П-32

Раковица Наталья Юлиановна – студент группы П-32

Воронов Михаил Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Козловский Роман Анатольевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой 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 рассмотрено получение олигомеров n-алкилметакрилатов, получивших широкое распространение в качестве депрессорных присадок к парафинистым нефтям. Отмечается значительное влияние концентрации мономера на выход продуктов, а инициатора полимеризации и регулятора роста цепи – на молекулярно-массовое распределение продуктов. Для анализа молекулярной массы полученных олигомеров был использован метод матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации.

Ключевые слова: олигомеризация, депрессорная присадка, алкилметакрилаты

Controlled radical oligomerization of higher alkyl methacrylates

Veselinovich A.M., Podporina D.A., Kasimova O.A., Nikituk D.S., Rakovitsa N.Y., Voronov M.S., Kozlovskiy R.A.

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

The article considers the production of n-alkyl methacrylate oligomers, which are widely used as depressant additives for paraffinic oils. It is noted that the monomer concentration has a significant effect on the yield of products, and the polymerization initiator and chain growth regulator have an effect on the molecular weight distribution of products. The method of matrix-assisted laser desorption-ionization was used to analyze the molecular weight of the obtained oligomers.

Key words: oligomerization, depressant additive, alkylmethacrylates.

Введение

Одна из наиболее выраженных тенденций развития человечества в последние десятилетия – усиление внимания к арктическому региону. Характерной особенностью данной географической зоны является обилие природных источников нефти и газа. В сочетании с суровыми климатическими условиями и малой освоенностью, развитие инфраструктуры в регионе, в том числе нефтегазовой, становится исключительно важным вызовом для общества.

При добыче и транспортировке нефтей в арктическом климатическом поясе неизбежно образование парафинистых отложений. Содержание парафинов в ряде известных месторождений оценивается от 6 до более 20 % [1], что критически осложняет эксплуатацию и транспортировку нефтей, т.к. происходит засорение трубопроводов. Устранение последствий таких явлений создает огромные экономические издержки [2], что стимулирует развитие профилактических мер.

Наиболее перспективным способом решения обозначенной проблемы является использование депрессорных присадок – специальных химических соединений, добавляемых в нефтепродукты для снижения температуры застывания и предотвращения образования парафинистых отложений. Присадки «обволакивают» зарождающиеся кристаллы парафинов, меняя их форму и предотвращая рост кристаллической решетки n-алканов.

Среди депрессорных присадок для нефтепродуктов наибольшее распространение получили присадки на основе поли-алкил метакрилатов (ПАМА), а также присадки на основе сополимеров этилена-винилацетата (ЭВА) и стирола. Общий вид структур ПАМА и сополимера ЭВА представлен на Рис. 1.

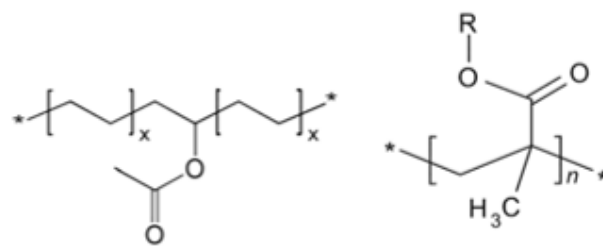


Рис.1. Общий вид олигомерных структур типов ЭВА (слева) и ПАМА (справа).

Отмечается, что присадки типа ЭВА, несмотря на более низкую себестоимость, эффективны для парафинов строения C10-C20, тогда как присадки типа ПАМА особенно эффективны с парафинами в диапазоне C10-C40 [3]. К другим достоинствам ПАМА можно отнести растворимость в минеральных и синтетических маслах, термическую и химическую стабильность [4]. Кроме того, по величине уменьшения температуры застывания присадки ПАМА на 5-10 °С превосходят присадки ЭВА и на 10-15 °С превосходят

присадки на основе стирола. Таким образом, разработка присадок типа ПАМА является наилучшим решением для обеспечения безопасной нефтедобычи и транспортировки в условиях полярных широт.

Экспериментальная часть

Важной характерной особенностью ПАМА, в отличие от сополимеров ЭВА и других, является сочетание полярной группы в составе молекулы полярной эфирной группы с длинным углеводородным скелетом. Это позволяет, с одной стороны, обеспечить достаточное сродство с молекулами парафинов. С другой стороны, полярная сложноэфирная группа будет препятствовать коагуляции молекул парафинов в составе нефти, создавая стерическое препятствие [5].

Учитывая данный факт, возникает потребность в наличии у исходного мономера – алкилметакрилата (АМА) достаточно длинной углеводородной цепи. В рамках данного исследования проводилась олигомеризация *додецил-* (C12), *гексадецил-* (C16) и *октадецил-* (C18) метакрилатов. Данные соединения могут быть получены путем этерификации соответствующих жирных спиртов с метакриловой кислотой, или алкоголизом жирными спиртами метилметакрилата (ММА).

Для получения длинноцепочечных АМА более рациональным методом является алкоголиз, т.к. реакция протекает быстрее и в более мягких условиях по сравнению с этерификацией [6].

Методика эксперимента

Реакцию проводили в трехгорлой колбе объемом 100 мл. Предварительно в колбе готовили раствор АМА в толуоле, туда же добавляли регулятор роста цепи (РРЦ) – *додекантиол*. Далее смесь разогревали до кипения растворителя, после чего начинали дозировку заранее приготовленного раствора инициатора – *азобисизобутиронитрила* (АИБН) в толуоле. Дозировку проводили, принимая момент начала дозировки за время начала реакции. Реакцию проводили при кипении растворителя. После окончания дозировки раствора АИБН продолжительность реакции составляла 1 час. При необходимости, осуществляли повторную дозировку раствора АИБН в толуоле.

По окончании синтеза реакционную массу подвешивали на осужке от растворителя, затем промывали от

остатков АМА, додекантиола и АИБН. Полученную массу дополнительно сушили, на выходе получая смесь олигомеров АМА различного молекулярно-массового распределения (ММР).

Обсуждение результатов

Различными авторами, занимающимися вопросом олигомеризации метакрилатов, отмечается их сравнительно низкая реакционная способность из-за стерического расположения метильной группы АМА, невыгодного для проведения реакции по двойной связи [7,8].

В связи с этим, была проведена серия опытов с варьированием концентрации АМА в растворителе. Результаты представлены на Рис. 2. Так, по мере увеличения концентрации АМА в растворе происходит значительный рост выхода олигомеров, однако рост замедляется при более высоких концентрациях, что может быть объяснено стерическими затруднениями для образования новых молекул ПАМА, а также недолгим сроком работы АИБН в указанных условиях.

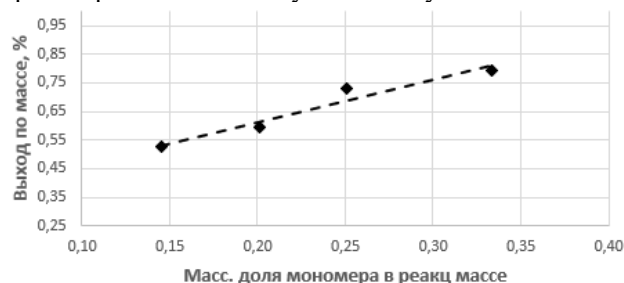


Рис. 2. Зависимость выхода ПАМА от начальной концентрации АМА.

Далее варьировали кратность дозировки раствора АИБН. Целью данной серии экспериментов был подбор оптимальных условий для получения олигомеров с как можно более узким ММР при постоянной начальной концентрации РРЦ. Условия экспериментов представлены в Таблице 1. Поскольку добавление инициатора происходит в смеси с растворителем, по мере проведения очередной дозировки раствора АИБН концентрация АМА снижается, вследствие чего выход олигомеров мог оказаться заниженным по сравнению с более ранними экспериментами (№1-4).

Таблица 1. Основные показатели экспериментов по олигомеризации АМА

№ опыта	Начальная концентрация АМА, масс. %	Общее время синтеза, мин	Суммарная концентрация инициатора, масс. %	Выход ПАМА, %
5	25	90	0.25	62,1
6	25	180	0.5	72,0
7	25	270	0.75	74,0

Выход ПАМА определяли как массовое отношение очищенной от мономера и растворителя массы к исходным АМА.

Далее проводили анализ ММР методом масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (MALDI MS). Сравнительный спектр MALDI-MS опытов 1-4 представлен на Рис. 3, а опытов 5-7 представлен на Рис. 5. Данный метод

анализа хорошо себя зарекомендовал при контролируемой олигомеризации метакрилатов, т.к. позволяет определять не только молекулярную массу, но и содержание концевых групп (остатков РРЦ, АМА и т.д.) [9].

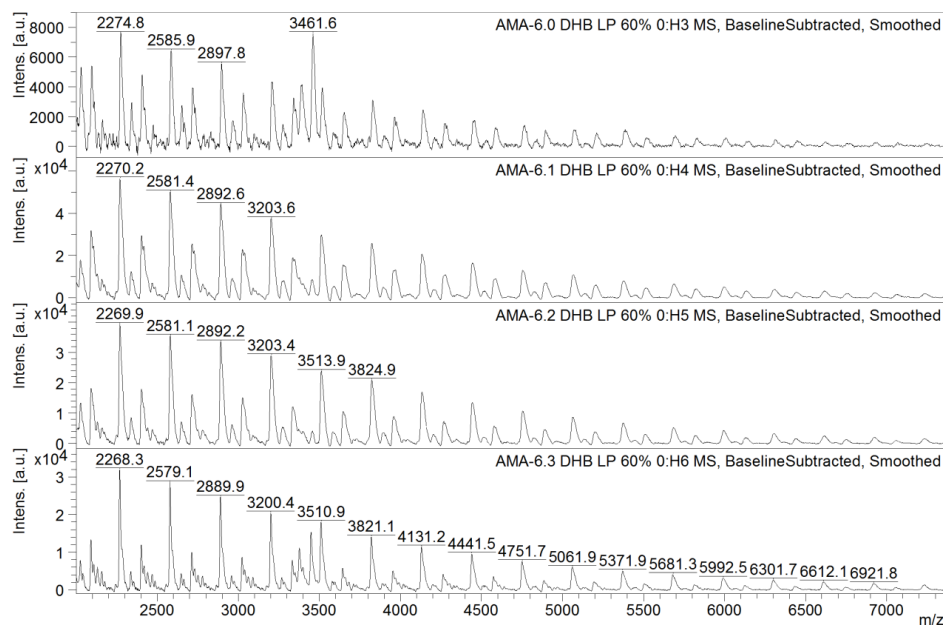


Рис. 3. Спектр MALDI-MS при начальной концентрации AMA 15, 20, 25 и 33 масс. %.

В целом, при постоянной концентрации как АИБН, так и додекантиола заметных изменений в ММР полученных образцов не происходит. Характерный пик на 3461.6 m/z, наблюдаемый на спектре 1

опыта, скорее всего, связан со спектром самой матрицы (представлен на Рис. 4.). Различия наблюдаются лишь в степени превращения мономеров. Это позволяет предположить, что характер ММР синтезированных ПАМА не зависит от концентрации мономера.

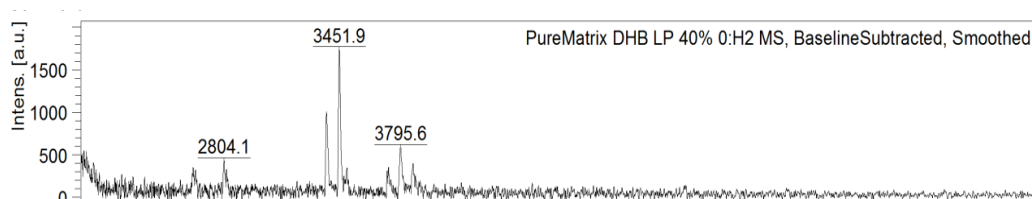


Рис. 4. Спектр MALDI-MS матрицы DHB в чистом виде.

Важным фактором для проведения анализа MALDI и получения достоверных результатов является правильный подбор матрицы. Наилучший эффект в данном случае демонстрирует 2,5-дигидрок-

сибензойная кислота (DHB), легко растворяющая полярные синтетические олигомеры, в т.ч. полученные из AMA [10]. В качестве стандарта был выбран полистирол.

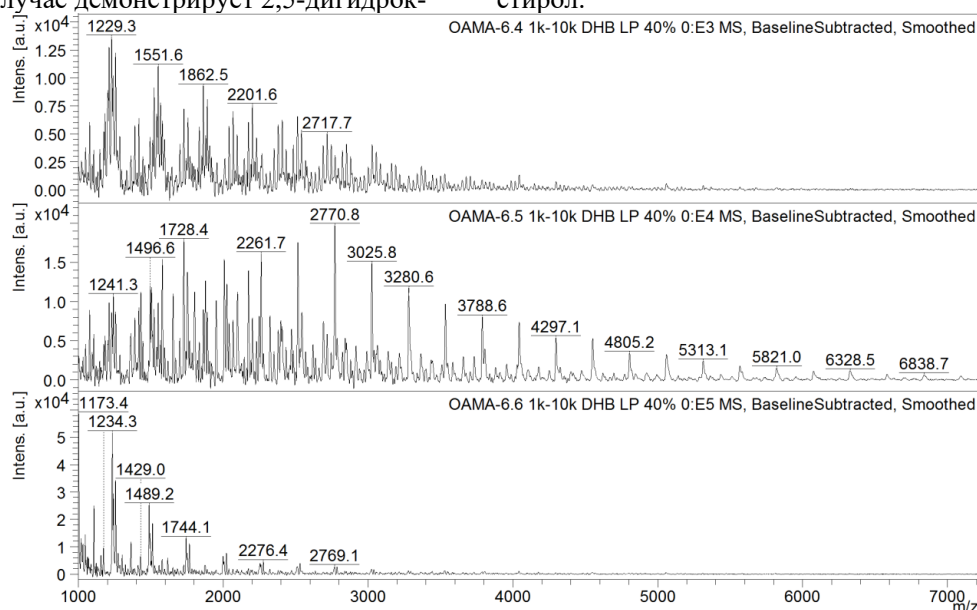


Рис. 5 Спектр MALDI-MS при начальной массовой концентрации инициатора 0.25% (а), 0.5% (б), 0.75% (в).

На основании полученных данных можно отметить, что наилучшее регулирование ММР достигается

при концентрациях АИБН 0.25 и 0.75%. Более широкое ММР при концентрации АИБН 0.5% объясняется повторным иницированием цепи для оставшихся в

растворе молекул АМА. С другой стороны, образование низкомолекулярных ПАМА при наибольшей концентрации АИБН может быть объяснено деструкцией более высокомолекулярных ПАМА, а также термическим разложением молекул РРЦ при продолжительном протекании реакции. Ко схожим выводам приходят и другие исследователи [11, 12].

Заключение

Были получены олигомерные композиции на основе АМА, пригодные для дальнейшего испытания в качестве депрессорных присадок к синтетическим и минеральным маслам. Разработка простой и мало затратной технологии получения присадок ПАМА окажет значительное влияние на расширение областей применения подобных масел в условиях холодного климата, в т.ч. в арктической зоне.

Список литературы

1. Ильин А. Н., Полищук Ю. М., Яценко И. Г. Высокопарафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений их свойств //Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2007. – №. 2. – С. 28-28.
2. Xu H. et al. Modelling ice and wax formation in a pipeline in the Arctic environment //Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2020. – Т. 66. – С. 104197.
3. Yang F. et al. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: a critical review //Journal of Dispersion Science and Technology. – 2015. – Т. 36. – №. 2. – С. 213-225.3. Патент РФ № 2000130511/28, 04.12.2025.
4. Большакова Е. А. и др. Разработка полиметакрилатного загустителя для низкозастывающего трансмиссионного масла //Пластические массы. – 2020. – Т. 1. – №. 11-12. – С. 45-47.
5. Chen W., Zhao Z., Yin C. The interaction of waxes with pour point depressants //Fuel. – 2010. – Т. 89. – №. 5. – С. 1127-1132.
6. Bauwelinck J. et al. Investigation of the Enzyme-Catalysed Transesterification of Methyl Acrylate and Sterically Hindered Alcohol Substrates //ChemistrySelect. – 2018. – Т. 3. – №. 18. – С. 5169-5175.
7. Самодурова С. И. Растворная (co) полимеризация высших эфиров и амидов (мет) акриловой кислоты и ее использование для синтеза новых присадок к нефтепродуктам //Дисс. на соиск. уч. ст. к. х. н. – 2014.
8. Арифуллин И.Р. Синтез амфифильных аминокислот и олиго(этиленгликоль)содержащих полиалкил(мет)акрилатов и их свойства в качестве присадок для нефтепродуктов //Дисс. на соиск. уч. ст. к. х. н. – 2021.
9. Town J. S., Jones G. R., Haddleton D. M. MALDI-LID-ToF/ToF analysis of statistical and diblock polyacrylate copolymers //Polymer Chemistry. – 2018. – Т. 9. – №. 37. – С. 4631-4641.
10. Li L. MALDI-MS for Polymer Characterization //MALDI MS: A Practical Guide to Instrumentation, Methods, and Applications. – 2013. – С. 313-365.
11. Fuji Y. et al. Controlled radical polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate with a hydrophilic ruthenium complex and the synthesis of amphiphilic random and block copolymers with methyl methacrylate //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2002. – Т. 40. – №. 12. – С. 2055-2065.
12. Keddie D. J. et al. RAFT agent design and synthesis //Macromolecules. – 2012. – Т. 45. – №. 13. – С. 5321-5342.

УДК 661.669

Лучкин М.С., Досов К.А., Муравьева К.А.

Получение углерод-углеродных композиционных материалов с добавками: графеновые нанопластины, терморасширенный графит, углеродные нанотрубки

Лучкин Максим Сергеевич – к.т.н., ассистент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, luchkin.m.s@muctr.ru;

Досов Кирилл Алексеевич – аспирант кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Муравьева Кристина Александровна – студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

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

В работе рассмотрено влияние различных добавок на физико-механические свойства углерод-углеродных композитов. Для определения влияния добавок были изготовлены образцы углерод-углеродных композиционных материалов. На этапе приготовления пресс-порошка были введены добавки: графеновые нанопластины, терморасширенный графит и углеродные нанотрубки. Определены физико-механические свойства полученных образцов. Сделан вывод о способе введения добавок и выбрана наиболее перспективная. В работе также рассматривается введение добавок в поры углерод-углеродного композиционного материала на базе пековой матрицы и армированного углеродным волокном.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, графен, предел прочности на сжатие.

Production of carbon-carbon composite materials with additives: graphene nanoplatelets, thermally expanded graphite, carbon nanotubes

Luchkin M. S., Dosov K.A., Muravyova K.A.

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

Abstract: *This work examines the influence of various additives on the physic-mechanical properties of carbon-carbon composites. To determine the effect of the additives, samples of carbon-carbon composite materials were prepared. During the preparation of the press powder, additives such as graphene nanoplates, thermally expanded graphite, and carbon nanotubes were introduced. The physic-mechanical properties of the obtained samples were determined. A conclusion was made about the method of introducing additives, and the most promising one was selected. The paper also explores the introduction of additives into the pores of a carbon-carbon composite material reinforced with carbon fiber.*

Keywords: *carbon-carbon composite materials, carbon nanotubes, thermally expanded graphite, graphene, compressive strength.*

Введение

Современные тенденции в технике и промышленности требуют создания новых материалов, обладающих высокой термостойкостью, устойчивостью к агрессивным средам и малым весом. Особенно актуальны данные материалы для аэрокосмической промышленности, где применение углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) позволяет значительно снизить массу конструкций без потери прочности. Кроме того, перспективными являются разработки в области теплозащитных экранов, элементов электрохимических источников тока, а также функциональных покрытий для электронной промышленности.

Теоретически добавки способны значительно улучшить физико-механические свойства композитов, обеспечивая их применение в агрегатах новых конструкций (авиа- и автомобилестроение, электроника и энергетика).

Графен – это двумерная аллотропная форма углерода, состоящая из одного атомного слоя. Введение небольших количеств графена (как правило, от 0,1 до 2% от массы наполнителя) в состав УУКМ приводит к значительному повышению прочности, жесткости,

термостойкости, электропроводности и теплопроводности композиционного материала, это обусловлено высокой удельной площадью поверхности графена, а также его способностью эффективно взаимодействовать с матрицей и наполнителем на микро- и наноструктурном уровне [1].

Терморасширенный графит (ТРГ) – это материал, получаемый в результате термической обработки природного или искусственного графита. Добавка ТРГ позволяет улучшить связь матрицы с наполнителем за счет его высокой удельной поверхности и пористости, а также повысить теплопроводность и электропроводность композиционного материала [2].

Углеродные нанотрубки (УНТ) – это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от 0,1 нм до нескольких нанометров, она состоит из одной или нескольких свёрнутых в трубку гексагональных графеновых плоскостей. УНТ обладают высокой прочностью и модулем упругости, что позволяет им выступать в роли эффективных армирующих элементов, повышая механические свойства композита.

Объекты и методы исследований

На рисунке 1 представлена схема проведения работы, начиная от выбора применяемой добавки до

определения ее влияния на свойства материала и составления нового технологического процесса получения УУКМ.



Рис. 1. Блок-схема достижения цели работы

Технологический процесс изготовления УУКМ приведен на рисунке 2, включает в себя последовательность взаимосвязанных операций начиная с подготовки сырья заканчивая готовых продуктом.



Рис. 2. Последовательность операций для получения продукта

В качестве наполнителя для получения УУКМ применялся мелкозернистый графит МПГ-7, в качестве связующего — пек среднетемпературный. При приготовлении пресс-порошка на этапе смешения добавлялись следующие углеродные материалы в количестве <5 % масс.: графеновые нанопластины, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит. Далее проводили процесс «холодного» прессования в пресс-форму с фиксацией по высоте «зеленой» заготовки. У полученных «зеленых» заготовок измерялись геометрические размеры и масса. Далее заготовки направлялись на обжиг при 900 °С в инертной атмосфере аргона.

Испытания проводились на универсальной испытательной машине УТС-110МН-50-1У.

Обсуждение результатов

Определение предела прочности на сжатие вычисляется по формуле:

$$\sigma_{\text{сжатие}} = 4P/\pi d^2 \quad (1)$$

где, P — разрушающая нагрузка, Н; d — диаметр образца, мм; π — постоянная, равная 3,14.

Получены 6 образцов без добавок и 6 с добавками, проведены испытания по определению значения предела прочности на сжатие.

Таблица 1. Предел прочности на сжатие образцов УУКМ

Образец без добавки	Предел прочности на сжатие, МПа	Образец с добавкой	Добавка	Предел прочности на сжатие, МПа
1.1	99,72	2.1	Графеновые нанопластины	86,56
1.2	100,45	2.2	Графеновые нанопластины	91,33
1.3	83,54	2.3	ТРГ	96,54
1.4	91,05	2.4	ТРГ	84,79
1.5	79,88	2.5	УНТ	81,56
1.6	95,62	2.6	УНТ	93,68

При добавлении графеновых нанопластин и других углеродных добавок до стадии прессования, значительного прироста прочности не выявлено. Это связано с тем, что при прессовании добавки не были распределены в материале, а графеновые нанопластины вовсе образовали исходные графитовые структуры, не раскрыв свои уникальные свойства.

Согласно литературным данным, графен способен значительно увеличивать прочность на сжатие бетона на 150 % [3]. В связи с этим было принято решение изменить подход и вводить именно графен в поры материала.

Следует отметить, что ключевым фактором эффективности применения наноструктурированных добавок является их диспергирование и распределение в матрице материала. Современные методы функционализации поверхности графена позволяют улучшить его совместимость со связующим, что открывает новые возможности для получения композиционных материалов с направленными свойствами. Одним из таких методов является ультразвуковая обработка суспензий с добавками.

Для эксперимента были предоставлены образцы углерод-углеродного композиционного материала, изготовленного на базе пековой матрицы и армированного углеродными волокнами. Эти образцы прошли термообработку при температуре 2000 °С, что позволило сформировать прочную и стабильную структуру, а также раскрыть дополнительные поры.

Графеновые нанопластины в суспензии вводились в открытые поры данных образцов, что обеспечило сохранение уникальных свойств добавки. После этого на выборке образцов проведен дополнительный цикл пироуплотнения (ПУ).

Результаты испытаний по определению предела прочности при сжатии данных образцов приведены на гистограмме на рисунке 3.

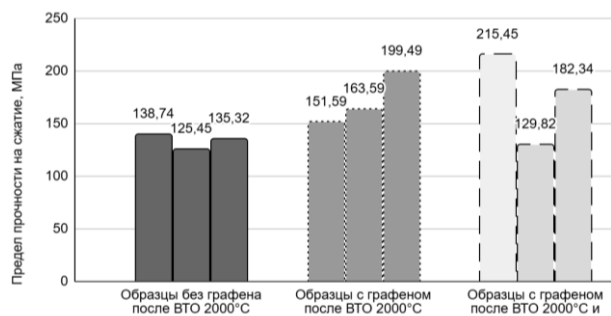


Рис. 3. Предел прочности на сжатие образцов УУКМ

Полученные данные подтверждают необходимость разработки комплексного подхода к проектированию структуры УУКМ. Это включает выбор не только типа добавки, но и способа её введения, условий последующей термообработки, режимов уплотнения. Для прогнозирования свойств композита применение компьютерного моделирования и машинного обучения становятся всё более востребованными [4].

Таким образом, введение графена в поры углерод-углеродного композиционного материала после термообработки и закрытие этих пор пироуглеродом представляет собой перспективный метод повышения прочностных характеристик. Этот подход может открыть новые возможности для применения углеродных композитов в различных отраслях, требующих высокой прочности и надежности материалов.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что эффективность добавок графена, углеродных нанотрубок и терморасширенного графита и свойства, которые они обеспечивают, напрямую зависят от условий их введения в углерод-углеродный композиционный материал.

Первоначально добавки вводились в пресс-порошок перед прессованием. Однако такой способ не привел к улучшению свойств материала.

Было решено вводить добавки точно в открытые поры материала. Такой подход позволил добиться

значительного повышения предела прочности на сжатие. Полученные результаты свидетельствуют о высокой перспективности применения данных графеновых нанопластин в качестве добавок при условии правильного метода их введения.

В перспективе представленные методы могут быть масштабированы для промышленного применения, при условии обеспечения воспроизводимости характеристик материала. Развитие технологий обработки графеновых и углеродных добавок, а также создание гибридных композитов с комбинированным армированием, позволит значительно расширить область применения УУКМ.

Следует отметить, что одним из перспективных направлений применения углерод-углеродных композитов является их использование в системах хранения энергии, таких как суперконденсаторы и литий-ионные аккумуляторы. Благодаря высокой удельной поверхности и отличной проводимости графеновых нанопластин, возможно создание электродных материалов нового поколения. Это открывает возможности для повышения энергоёмкости и сокращения времени зарядки, что особенно актуально для мобильной электроники и электромобилей.

Список литературы

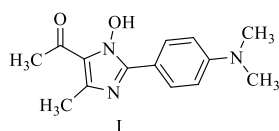
1. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. — М.: ЛЕНАНД, 2015. — 240 с.
2. Караваев Д. М., Ханов А. М., Дегтярев А. И. Механические свойства композиционного материала на основе терморасширенного графита. — М.: Издательство, 2012. — 128 с.
3. Dimov D., Amit I., Gorrie O., Barnes M. D., Townsend N. J., Neves A. I. S., Withers F., Russo S., Craciun M. F. Ultraconductive copper-carbon nanotube composite // *Advanced Functional Materials*. — 2018. — Vol. 28, iss. 23. — Art. 1705183.
4. Радайкин Д. А. Аддитивные технологии: селективное лазерное спекание композиционных материалов на основе углерод-углерод // *Инновации и инвестиции*. — 2022. — № 11.

УДК 547.781.1, 544.127.

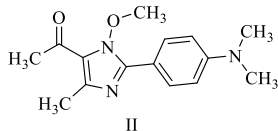
Маланьин А.А., Басанова Е.И., Бормотов Н.И., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

Синтез производных имидазола и их антиортопоксвирусная активностьМаланьин Александр Александрович¹ – студент группы П-44; A.malanin@inbox.ru .Басанова Елизавета Ивановна¹ – ассистент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; basanova.elizavetka@mail.ru.Никитина Полина Андреевна¹, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей.¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.Бормотов Николай Иванович², заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;Шишкина Лариса Николаевна², д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.*В качестве потенциальных биологически активных соединений в отношении ортопоксвирусных инфекций получены новые производные имидазола 3-6, 15, 16. Для 1-гидроксиимидазола 3 была определена преимущественная таутомерная форма в растворе CDCl₃. Выбран метод синтеза новых производных 2-(4-аминофенил)имидазола и изучена их противовирусная активность в отношении ортопоксвирусов.**Ключевые слова: 1-гидроксиимидазолы, имидазолы, ортопоксвирусы, прототропная таутомерия.***Synthesis of imidazole derivatives and their antiorthopoxvirus activity**Malanyin A.A.¹, Basanova E.I.¹, Bormotov N.I.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region*New imidazole derivatives 3-6, 15, 16 have been obtained as potential biologically active compounds against orthopoxvirus infections. 1-Hydroxyimidazoles 3 in the CDCl₃ solution existed predominantly in the N-hydroxy-tautomeric form. The predominant tautomeric form in CDCl₃ solution was determined for 1-hydroxyimidazole 3. A method for the synthesis of new 2-(4-aminophenyl)imidazole derivatives was selected and their antiviral activity against orthopoxviruses was studied.**Key words: 1-hydroxyimidazoles, imidazoles, orthopoxviruses, prototropic tautomerism.***Введение**

Имидазолы являются привилегированными структурами в медицинской химии [1] благодаря широкому спектру проявляемой биологической активности [2]. Ранее в РХТУ им. Д. И. Менделеева были получены производные 1-гидроксиимидазола, проявляющие активность в отношении ортопоксвирусов [3-4]. Также было отмечено, что метилирование 2-арил-1-гидроксиимидазола **I** приводило к снижению вирусингибирующей концентрации в испытаниях в отношении вируса осповакцины (VAVC) для соединения **II** (рис. 1). В продолжение данного исследования целью работы является поиск потенциально биологически активных соединений в ряду 2-(4-аминофенил)имидазола, а также исследование зависимости «структура – свойство».



$IC_{50}^{VAVC} = 12.92 \pm 2.84 \mu M$
 $TC_{50} = 298.87 \pm 67.75 \mu M$
 $SI = 23$



$IC_{50}^{VAVC} = 62.08 \pm 14.65 \mu M$
 $TC_{50} = 197.19 \pm 49.32 \mu M$
 $SI < 8$

Рис. 1. Производные 1-гидроксиимидазола **I** и **II**, испытанные в отношении вируса осповакцины.

Результаты и обсуждение.

Для синтеза производных 1-гидроксиимидазола наиболее простым и распространенным способом является трёхкомпонентная конденсация альдегидов с ацетатом аммония и оксимом [5]. Первым этапом реакцией нитрозирования ацетилацетона был получен исходный оксим **1** по известной методике [6] (Схема 1). Его введение в реакцию конденсации с ацетатом аммония и 4-бромбензальдегидом **2** в уксусной кислоте при $T = 60-70^\circ C$ и перемешивании в течение 7 часов привело к 1-гидроксиимидазолу **3** (выход 83%) (Схема 2). Имидазол **3** прометиловали йодметаном в присутствии гидроксида калия в ДМФА при комнатной температуре с выходом продукта **4** 83%. А для синтеза 2-арилимидазола **5** исходный 1-гидроксиимидазол **3** был восстановлен кипячением с трифенилфосфином в уксусной кислоте (с выходом 54%). После этого продукт **5** был прометилован в тех же условиях, что и 1-гидроксиимидазол **3**, с получением производного **6** (Схема 2) с выходом 65%. Для подтверждения протекания реакции О-метилования через синтез промежуточного азометина **7** был получен N-оксид имидазола **8** (схема 3). В ¹H ЯМР спектре метоксипроизводного **4** сигнал метильной группы при гетероатоме наблюдается при 3.89 м.д. в виде синглета, в то время как сигнал метильной группы при атоме азота в **8** экранирован и расположен при 3.59 м.д. Смещение сигналов обусловлено разной электроотрицательностью атомов кислорода и азота.

Структура же имидазола **6** была подтверждена данными 2D ЯМР-спектрами HSQC и HMBC.

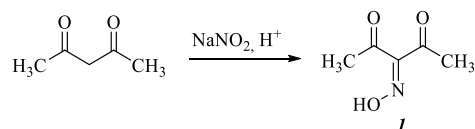


Схема 1. Синтез оксима **1**.

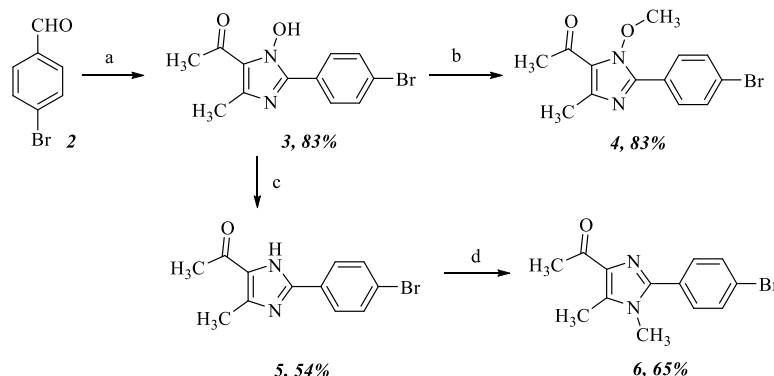


Схема 2. Синтез производных 2-арилимидазола. Условия реакций: а) **1**, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, CH_3COOH , $T = 60-70^\circ\text{C}$, 7 часов; б) CH_3I , KOH , ДМФА, $T = 18-21^\circ\text{C}$, 7 часов; в) PPh_3 , CH_3COOH , кип., 5 часов; д) CH_3I , KOH , ДМФА, 34 часа.

Производные 1-гидроксиимидазола существуют в виде двух таутомеров (N-гидрокси таутомер и N-оксидный таутомер). Для определения преобладающей формы сравнивали ^1H ЯМР спектры модельных соединений **4** (модельная структура 1-гидрокси таутомера) и **8** (модельная структура N-оксидного таутомера) (рис. 2). Сигналы алифатических протонов метильных групп, расположенных в положении 4 и 5 гетероцикла для 1-гидроксиимидазола **2** и метилированного производного **4** сопоставимы и наблюдаются в

виде синглета на 2.57 м.д. и 2.56 м.д., соответственно. В то время как сигналы метильных групп в N-оксиде **8** наблюдаются в виде двух синглетов на 2.80 м.д. и 2.59 м.д. В области ароматических протонов сигналы для 1-гидроксиимидазола схожи с сигналами метилированного производного **4** и наблюдаются в виде двух дублетов. Таким образом, на основании ^1H ЯМР спектров в апротонном CDCl_3 1-гидроксиимидазол **2** существует преимущественно в форме 1-гидрокси таутомера.

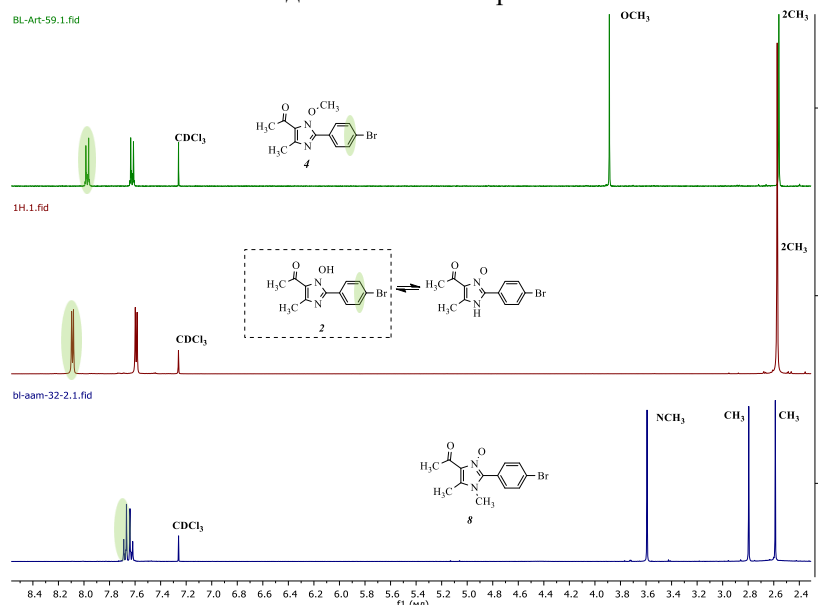


Рис.2. Сравнение ^1H ЯМР спектров для 1-гидроксиимидазола **2** в области 2.4 – 8.5 м.д. в CDCl_3 для определения преобладающей таутомерной формы.

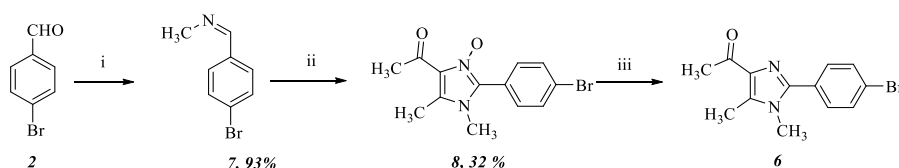


Схема 3. Синтез N-оксида 2-арилимидазола **8**. Условия реакций: i) CH_3NH_2 40% водн., $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 12 часов при $T_{\text{комн.}}$; ii) **1**, CH_3COOH , 17 часов при $T_{\text{комн.}}$.

Для дополнительного подтверждения структуры соединения **6** было проведено восстановление N-оксидной функции соединения **8** кипячением в уксусной кислоте в присутствии железа (Схема 3). Сравнение ^1H ЯМР спектров показало, что метилирование имидазола **5** приводит к тому же соединению, что и восстановление 3-оксида имидазола **8**.

Для дальнейшей модификации полученного производного **4** и альдегида **2** в реакции кросс-сочетания Бахвальда-Хартвига были синтезированы монометаллические комплексы Pd/NHC катализатора **10** с лабиль-

ным пиридиновым лигандом и его димер **11** без пиридина, которые широко используются в синтезе [7] (Схема 4). Согласно литературным данным, устойчивость и эффективность катализатора обусловлена диизопропилфенильным заместителем в N-гетероциклическом карбеновом лиганде (NHC) [8-11]. Поэтому на первой стадии из соответствующей соли азолия **9**, хлорида палладия (II) в присутствии карбоната калия в пиридине при 80°C был получен комплекс **10**. Далее в диоксане в присутствии соляной кислоты при комнатной температуре был получен хлорид димера **11**.

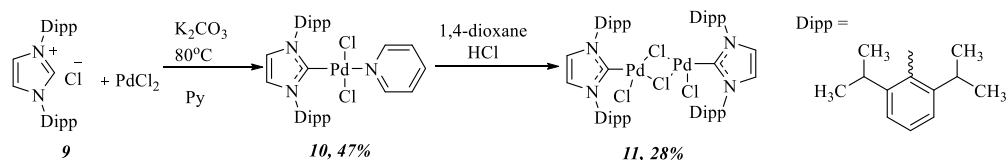


Схема 4. Синтез Pd/NHC катализатора **10** и его димера **11**.

Ожидалось, что введение в реакцию C-N кросс-сочетания 1-метоксиимидазола **4** с циклопентиламином в присутствии Pd/NHC катализатора **10** с третбутилатом калия приведёт к производному **9**. Однако, образование целевого продукта удалось подтвердить только по ESI-HRMS спектрам реакционной массы,

где после 20 часов кипячения в толуоле преобладал исходный имидазол **4**. Аналогичные результаты были получены и с димером **11** несмотря на то, что димер **11** более каталитически активен согласно литературным данным.

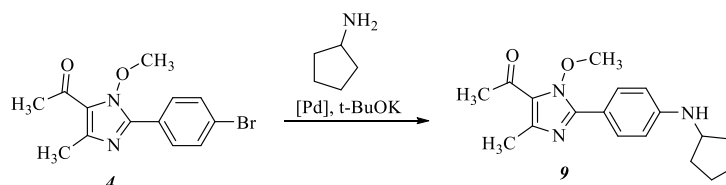


Схема 5. Синтез 1-метоксиимидазола **9**.

Поэтому для дальнейшего синтеза был выбран альтернативный подход к синтезу – сначала в реакцию кросс-сочетания был введен исходный альдегид **2**, далее в условиях реакции конденсации с оксимом **1**

и ацетатом аммония при кипячении в уксусной кислоте был получен 1-гидроксиимидазол **13** (Схема 6).

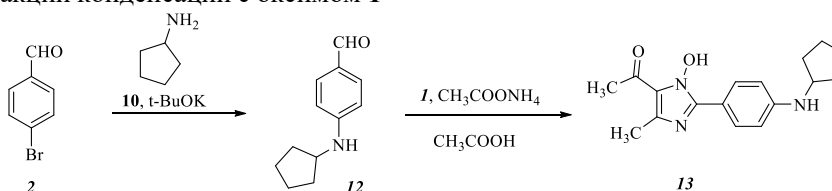


Схема 6. Синтез 1-гидроксиимидазола **13**.

С целью изучения зависимости «структура - свойство» были получены 1-гидроксиимидазолы **15**, **16** на

основе димедона через промежуточный оксим **14** (Схема 7).

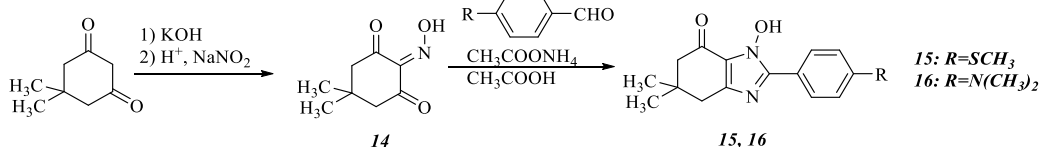


Схема 7. Синтез 1-гидроксиимидазолов **15** и **16**.

1-Гидроксиимидазол **15** был испытан на биологическую активность в отношении вируса осповакцины (ВОВ), вируса оспы коров (ВОК) и вируса экстремелии (ВЭ - вирус оспы мышей) в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»

Роспотребнадзора (Кольцово, Новосибирская область). Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения цитотоксичности и противовирусной активности соединения **15** и НИОХ-14 в отношении вирусов осповакцины (ВОВ), оспы коров (ВОК) и экстремелии (ВЭ) в культуре клеток Vero.

№	TC ₅₀ , μM	IC ₅₀ , μM BOB (SI)	IC ₅₀ , μM BOK (SI)	IC ₅₀ , μM BЭ (SI)
15	54.2	0.53 (102)	4.57 (12)	4.11 (13)
ННОХ-14	1193.4 ± 228.68	0.008 ± 0.003 (149 175)	0.009 ± 0.004 (132 600)	0.008 ± 0.003 (149 175)

Примечание: TC₅₀ – 50 %-я цитотоксическая концентрация, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC₅₀ – 50 %-я ингибирующая концентрация, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое. SI – индекс селективности препарата (TC₅₀/IC₅₀).

Производное **15** по результатам биологической активности в отношении вируса осповакцины является умеренно цитотоксичным соединением с TC₅₀ = 54.2 μM. Вирусингибирующая концентрация в отношении BOB составила IC₅₀ = 0.53 μM (SI = 102), в то время как вирусингибирующая концентрация в отношении BOK IC₅₀ = 4.57 μM (SI = 12) и ВЭ IC₅₀ = 4.11 μM (SI = 13). Полученные данные свидетельствуют о том, что, как и было показано нами ранее [3], производные 1-гидроксиимидазола эффективнее ингибируют вирус осповакцины.

Заключение

В ходе работы были получены новые производные 2-арилимидазола **3-6, 15, 16**. Было установлено, что 1-гидроксиимидазол **3** в апротонном CDCl₃ преимущественно существует в форме N-гидрокситаутомера. Была определена структура метилимидазола **6** - продукта метилирования имидазола **5** посредством 2D ЯМР-спектроскопии и восстановлением соответствующего N-оксида имидазола **8**. В ходе проведения реакции кросс-сочетания по Бахвальду-Хартвигу было установлено, что выбранный каталитический комплекс Pd/NHC не подходит для модификации производных 1-метоксиимидазола, но при этом эффективен при кросс-сочетании производных бензальдегида. По результатам испытаний биологической активности в отношении вируса осповакцины, вируса оспы коров и вируса экстремелии 1-гидроксиимидазол **15** эффективнее ингибирует вирус осповакцины с SI = 102.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

1. Huang J., Chen J. (Benz) imidazoles: privileged scaffolds in medicinal chemistry //Privileged Scaffolds in Drug Discovery. – Academic Press, 2023. – С. 227-256

2. Poyraz S., Yildirim M., Ersatir M. Recent pharmacological insights about imidazole hybrids: a comprehensive review //Medicinal Chemistry Research. – 2024. – Т. 33. – №. 6. – С. 839-868.

3. Basanova E. I. et al. 2-Aryl-1-hydroxyimidazoles possessing antiviral activity against a wide range of orthopoxviruses, including the variola virus //RSC Medicinal Chemistry. – 2024. – Т. 15. – №. 9. – С. 3196-3211

4. Nikitina P. A. et al. Synthesis of esters and amides of 2-aryl-1-hydroxy-4-methyl-1H-imidazole-5-carboxylic acids and study of their antiviral activity against orthopoxviruses // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2023. – Т. 79. – С. 129080.

5. Nikitina P. A., Perevalov V. P. Methods of synthesis and physicochemical properties of 1-hydroxyimidazoles, imidazole 3-oxides, and their benzoannulated analogs //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2017. – Т. 53. – С. 123-149.

6. Wolff L. Diazoanhydride. // Justus Liebigs Ann. Chem. – 1902. – 325(2). p. 129–195

7. Prima D. O. et al. Evidence for “cocktail”-type catalysis in Buchwald–Hartwig reaction. A mechanistic study //Catalysis Science & Technology. – 2021. – Т. 11. – №. 21. – С. 7171-7188.

8. Shi Y. et al. Synthesis and catalytic properties of a heterocyclic–carbene complex of palladium //Journal of Chemical Research. – 2011. – Т. 35. – №. 3. – С. 161-162.

9. Y. Zhang, G. Lavigne, N. Lugan and V. César, Buttressing effect as a key design principle towards highly efficient palladium/N-heterocyclic carbene Buchwald–Hartwig amination catalysts, Chem. – Eur. J., 2017, 23, 13792–13801

10. Zhou T. et al. [Pd (NHC)(μ-Cl) Cl]₂: versatile and highly reactive complexes for cross-coupling reactions that avoid formation of inactive Pd (I) off-cycle products //Iscience. – 2020. – Т. 23. – №. 8.

11. Fortman G. C., Nolan S. P. N-Heterocyclic carbene (NHC) ligands and palladium in homogeneous cross-coupling catalysis: a perfect union //Chemical Society Reviews. – 2011. – Т. 40. – №. 10. – С. 5151-5169.

УДК 547.789.1

Михеев Н.А., Басанова Е.И., Бормотов Н.И., Серова О.А., Мазурков О.Ю., Шишкина Л.Н., Никитина П.А.

Синтез бензолсульфамидов и их активность в отношении вируса осповакциныМихеев Никита Алексеевич¹ – студент группы П-44.Басанова Елизавета Ивановна¹ – ассистент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; basanova.elizavetka@mail.ru.Никитина Полина Андреевна¹, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей.¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

Бормотов Николай Иванович², заведующий лабораторией химических препаратов отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;Серова Ольга Алексеевна², научный сотрудник отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;Мазурков Олег Юрьевич², к.б.н., старший научный сотрудник отдела профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;Шишкина Лариса Николаевна², д.б.н., заведующая отделом профилактики и лечения особо опасных инфекций ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора;²ФБУН Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора, Россия, Новосибирская обл., р.п. Кольцово, 630559.*Для исследования биологической активности в отношении вируса осповакцины были синтезированы производные сульфамидов, содержащие разные циклические алифатические фрагменты или фрагмент 4-фенилтиа-зола. Были оценены их цитотоксичность и вирусингибирующая активность в отношении вируса осповакцины.**Ключевые слова: сульфамиды, тиазол, вирус осповакцины.***Synthesis of benzenesulfonamides and their activity against vaccinia virus**Mikheev N.A.¹, Basanova E.I.¹, Bormotov N.I.², Serova O.A.², Mazurkov O.Yu.², Shishkina L.N.², Nikitina P.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²State Research Centre of Virology and Biotechnology VECTOR, Koltsovo, Novosibirsk Region*To study the biological activity against vaccinia virus, sulfonamide derivatives containing different cyclic aliphatic fragments or a 4-phenylthiazole fragment were synthesized. Their cytotoxicity and viral inhibitory activity against the Vaccinia virus were evaluated.**Key words: sulfonamides, thiazole, vaccinia virus.***Введение**

Производные 2-аминотиазола часто используются в медицинской химии для создания лекарственных средств благодаря широкому спектру биологической активности [1]. Из литературных данных известно о противовирусной [2], антимикробной [3], противоопухолевой [4], противосудорожной [5], противодиабетической [6], гипотензивной [7], противолихорадочной [8] и противовоспалительной активностях [9].

Также производные, содержащие в своей структуре сульфамидную группу, представляют интерес в качестве противооспепных препаратов. В работе [10] были описаны амиды и сульфамиды 2-замещенного адамантана (рис. 1). Для сульфамида **A** вирус-ингибирующая концентрация в отношении вируса осповакцины составила $IC_{50}^{VACV} = 0.6 \text{ мМ}$, в то время как для 2-замещенного амида **B** $IC_{50}^{VACV} = 2.5 \text{ мМ}$.

Вследствие того, что исследования антиортопоксвирусной активности производных сульфамидов представлены в ограниченном количестве, целью работы является поиск новых соединений, содержащих в своей структуре фрагмент тиазола совместно с сульфамидной группой.

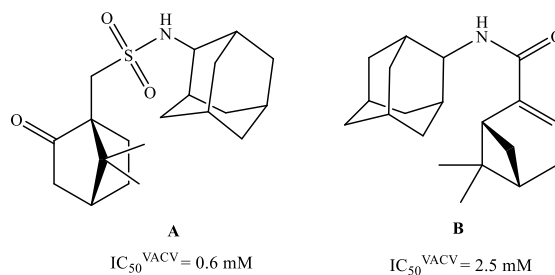
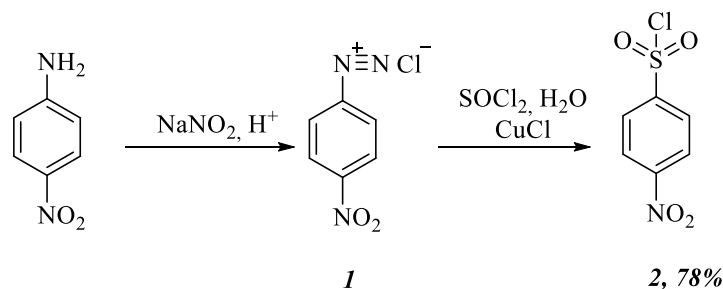


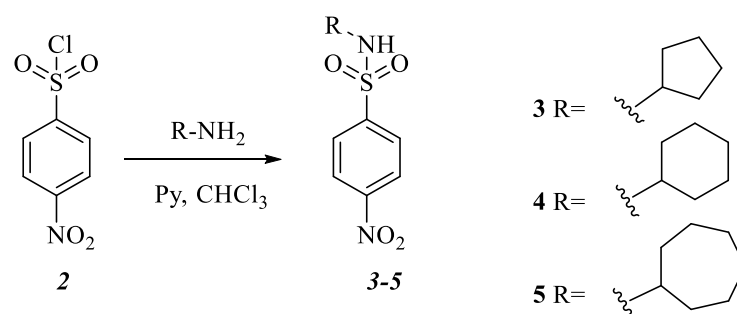
Рис. 1. Производные сульфамида **A** и амида **B** 2-замещенного адамантана, проявляющие активность в отношении вируса осповакцины [10].

Результаты и обсуждение.

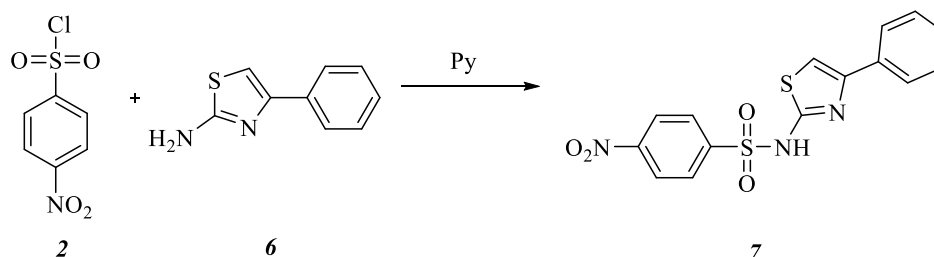
Наиболее распространенным методом синтеза сульфамидов является взаимодействие аминов с соответствующими бензолсульфогалогенидами. Соответственно, первым этапом провели реакцию диазотирования с образованием промежуточной соли диазония **1**. Для синтеза бензолсульфохлорида **3** был использован модифицированный метод Хогана [11], в котором диазосоль **1** обрабатывали водным раствором тионил хлорида $SOCl_2$ в присутствии хлорида меди (I) (схема 1).

Схема 1. Синтез бензолсульфохлорида **2**.

Далее полученный сульфохлорид **2** ввели в реакцию с циклоалкиламидами в хлороформе при комнатной температуре в присутствии пиридина, что привело к производным сульфамида **3-5**.

Схема 2. Синтез сульфамидов **3-5**.

Также при взаимодействии 4-нитробензолсульфохлорида **2** с 2-аминотиазолом **6** в пиридине был получен сульфамид **7**.

Схема 3. Синтез сульфамида **7**.

Соединения **3-5** и **7** были испытаны на биологическую активность в отношении вируса осповакцины в ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор» Роспотребнадзора (Кольцово, Новосибирская область). Результаты представлены в таблице 2. Все синтезированные соединения были цитотоксичны в культуре клеток Vero, причем с увеличением алифатического цикла у производных от **3** к **5** их цитотоксичность увеличивалась - цитотоксическая концентрация уменьшалась (**3**: $\text{TC}_{50} = 101 \mu\text{M}$, **4**: $\text{TC}_{50} = 87 \mu\text{M}$, **5**: $\text{TC}_{50} = 21 \mu\text{M}$) и самое маленькое

значение TC_{50} соответствовало производному **7** с тиазольным фрагментом ($\text{TC}_{50} = 11 \mu\text{M}$) (Таблица 1). При этом наиболее высокой вирусингибирующей активностью - наименьшим значением вирусингибирующей концентрации в отношении вируса осповакцины также обладает соединение **7** ($\text{IC}_{50} = 2.5 \mu\text{M}$), в то время как у производного **5** с наибольшим циклическим фрагментом $\text{IC}_{50} = 5.8 \mu\text{M}$, у сульфамида **4** $\text{IC}_{50} = 21.1 \mu\text{M}$ и у **3** $\text{IC}_{50} = 12.9 \mu\text{M}$. Из-за низких значений цитотоксической концентрации индекс селективности для рассмотренных структур не превышал 8.

Таблица 2. Показатели цитотоксичности и противовирусной активности соединений **3-5** и Цидофовира в отношении вируса осповакцины в культуре клеток Vero.

№	$\text{TC}_{50}, \mu\text{M}$	$\text{IC}_{50}, \mu\text{M}$	SI
3	101	12.9	8
4	87	21.1	<8
5	21	5.8	<8
7	11	2.5	<8
Цидофовир	1111.5 ± 163.44	32.47 ± 2.26	34

Примечание: TC_{50} – 50 %-я цитотоксическая концентрация, при которой разрушаются 50 % клеток в неинфицированном монослое; IC_{50} – 50 %-я ингибирующая концентрация, при которой сохраняется 50 % клеток в инфицированном монослое. SI – это индекс селективности препарата (TC_{50}/IC_{50}).

Заключение

В ходе работы были получены сульфамиды **3-5** и **7** с различными заместителями. Все производные обладали низкими значениями цитотоксической концентрации, что обуславливало низкие значения индекса селективности. Наибольшей цитотоксичностью и противовирусной активностью, то есть наименьшими значениями и цитотоксической концентрации, и вирусингибирующей концентрации обладает соединение **7**, имеющее в своей структуре тиазольный фрагмент.

Вирусологические исследования проведены при финансовой поддержке Государственного задания ФБУН ГНЦ вирусологии и биотехнологии «Вектор» Роспотребнадзора.

Список литературы

1. Dawane B. S. et al. Multicomponent One-Pot Synthesis of Substituted Hantzsch Thiazole Derivatives Under Solvent Free Conditions // E-Journal of Chemistry. – 2009.
2. Ghaemmaghami S. et al. Discovery of 2-aminothiazoles as potent antiprion compounds // Journal of virology. – 2010. – Т. 84. – №. 7. – С. 3408-34123.
3. Arora P. et al. Synthesis, molecular docking and QSAR studies of 2, 4-disubstituted thiazoles as antimicrobial agents // Journal of Applied Pharmaceutical Science. – 2015. – Т. 5. – №. 2. – С. 028-042
4. Dobbstein M., Moll U. Targeting tumour-supportive cellular machineries in anticancer drug development // Nature reviews Drug discovery. – 2014. – Т. 13. – №. 3. – С. 179-196.
5. Siddiqui N, Ahsan W. Synthesis, anticonvulsant and toxicity screening of thiazolyl-thiadiazole derivatives. Medicinal Chem Res. 2011; 20:261–86.
6. Iino T. et al. Discovery of potent and orally active 3-alkoxy-5-phenoxy-N-thiazolyl benzamides as novel allosteric glucokinase activators // Bioorganic & medicinal chemistry. – 2009. – Т. 17. – №. 7. – С. 2733-2743.
7. Gallardo-Godoy A. et al. 2-Aminothiazoles as therapeutic leads for prion diseases // Journal of medicinal chemistry. – 2011. – Т. 54. – №. 4. – С. 1010-1021.
8. Rios Martinez C. H., Durant-Archibold A. A. Latest Research on synthetic compounds with antileishmanial activity // Mini-Reviews in Organic Chemistry. – 2018. – Т. 15. – №. 4. – С. 330-342.
9. Giri R. S. et al. Design, synthesis and characterization of novel 2-(2, 4-disubstituted-thiazole-5-yl)-3-aryl-3H-quinazoline-4-one derivatives as inhibitors of NF- κ B and AP-1 mediated transcription activation and as potential anti-inflammatory agents // European journal of medicinal chemistry. – 2009. – Т. 44. – №. 5. – С. 2184-2189.
10. Suslov E. V. Et al. New chemical agents based on adamantane-monoterpene conjugates against orthopoxvirus infections //RSC Medicinal Chemistry. – 2020. – Т. 11. – №. 10. – С. 1185-1195.
11. Hogan P. J., Cox B. G. Aqueous process chemistry: the preparation of aryl sulfonyl chlorides // Organic Process Research & Development. – 2009. – Т. 13. – №. 5. – С. 875-879.

УДК 547.789.11

Проскуряков И.А., Басанова Е.И., Никитина П.А.

Синтез замещенных производных бензотиазолаПроскуряков Игорь Александрович¹ – студент группы П-44.Басанова Елизавета Ивановна¹ – ассистент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; basanova.elizavetka@mail.ru.Никитина Полина Андреевна¹, к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей.¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Были получены и охарактеризованы новые производные N-алкил-2-аминотиазолов и определено протекание алкилирования по эндоциклическому атому азота.

Ключевые слова: бензотиазолы, 2-аминобензотиазолы, N-алкилирование.

Synthesis of substituted benzothiazole derivativesProskuryakov I.A.¹, Basanova E.I.¹, Nikitina P.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

New derivatives of N-alkyl-2-aminothiazoles were obtained and characterized, and the course of alkylation along the endocyclic nitrogen atom was determined.

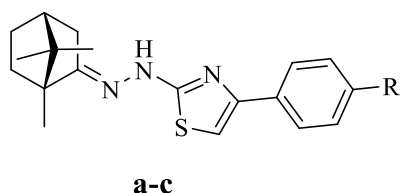
Key words: benzothiazoles, 2-aminobenzothiazoles, N-alkylation.

Введение

Пятичленные гетероциклические соединения проявляют широкий спектр биологической активности, вследствие чего являются важными структурными каркасами в медицинской химии [1-3]. Одним из важных ароматических пятичленных гетероциклов является тиазол, производные которого проявляют та-

кую активность как противораковая [4], противоаллергическая [5], противовоспалительная [6], антибактериальная [7].

Также встречаются производные, содержащие тиазольное кольцо и обладающие противовирусной активностью в отношении вируса осповакцины (VACV) (Рис.1) [8].



a R = H	TC ₅₀ = 13.9 ± 4.6 μM
	IC ₅₀ ^{VACV} = 3.2 ± 1.1 μM
b R = Cl	TC ₅₀ = 64.1 ± 5.8 μM
	IC ₅₀ ^{VACV} = 2.7 ± 0.5 μM
c R = Br	TC ₅₀ = 77.1 ± 9.4 μM
	IC ₅₀ ^{VACV} = 2.4 ± 1.2 μM

Рис.1. Соединения, проявляющие активность в отношении вируса осповакцины и содержащие в своей структуре фрагмент тиазола [8].

Бензотиазолы также являются одним из важных классов гетероциклических соединений, содержащиеся во многих природных молекулах [9]. Широким спектром биологической активности обладают 2-замещенные бензотиазолы [10] и включают противоопухолевую [11], антибактериальную [12], противовирусную [13] активности.

Целью работы является исследование протекания реакции N-алкилирования для производных 2-аминотиазола, а также поиск активных соединений в отношении вируса осповакцины на основе 2-аминобензотиазола.

Результаты и обсуждение.

2-Амино-6-метоксибензотиазол **1** и 2-амино-6-метилбензотиазол **2** получают из исходных *para*-замещенных анилинов (Схема 1) при взаимодействии с солями роданистой кислоты с молекулярным бромом в уксусной кислоте с последующей обработкой реакционной массы раствором аммиака или карбоната калия. В основе метода лежит окислительная циклизация, где в качестве окислителя выступает бром.

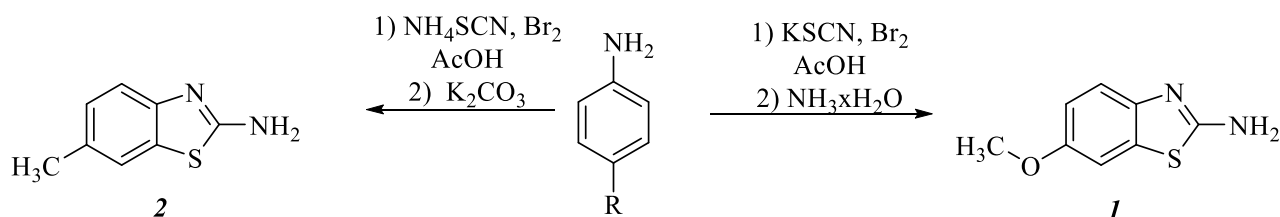


Схема 1. Синтез исходных 2-аминобензотиазолов **1-2**.

Из ацетофенона через промежуточный продукт **A** с тиомочевинной в качестве нуклеофила был получен 2-амино-4-фенилтиазол **3** по синтезу Ганча.

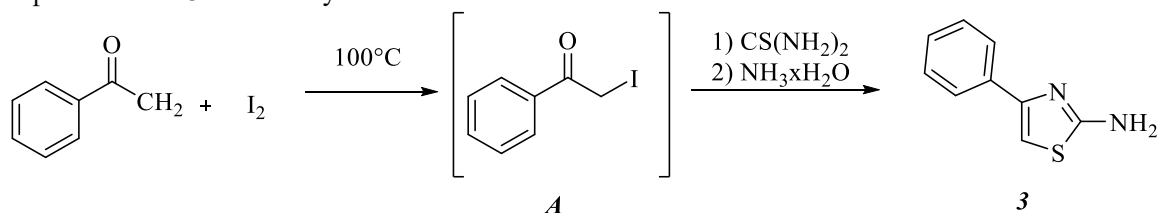


Схема 2. Синтез 2-амино-4-фенилтиазола **3**.

Далее полученные 2-аминобензотиазолы **1** и **2** были введены в реакцию с бензилгалогенидами **4-8** в присутствии йодида калия с избытком карбоната калия в ацетонитриле при длительном кипячении (Схема 3, Таблица 1).

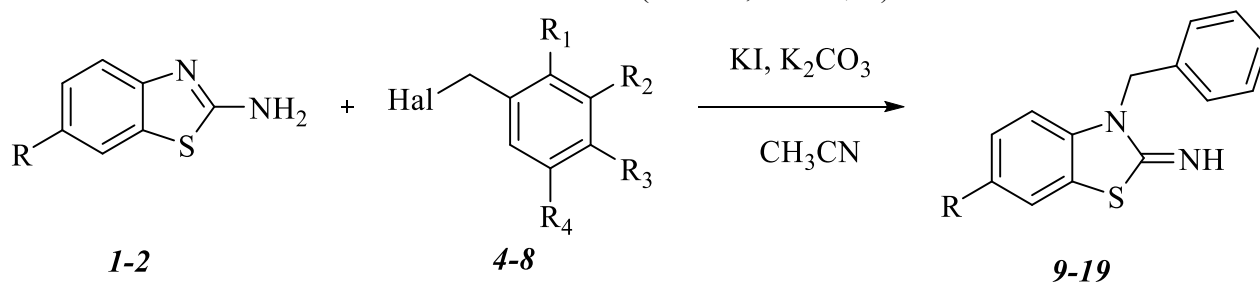


Схема 3. Синтез *N*-алкиламинов **9-19**.

Таблица 1. *N*-алкил производные 2-аминобензотиазола **9-19**.

№	R	Hal	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
9	OCH ₃	Cl	H	H	H	H
10		Br	H	H	NO ₂	H
11		Cl	H	H	CF ₃	H
12		Cl	H	H	Br	H
13		Br	H	Cl	Cl	H
14		Cl	CH ₃	H	H	CH ₃
15	CH ₃	Cl	H	H	H	H
16		Br	H	H	NO ₂	H
17		Cl	H	H	CF ₃	H
18		Cl	H	H	Br	H
19		Br	H	Cl	Cl	H

Производные тиазола **20-24** были получены в аналогичных условиях из 2-аминотиазола **3** при взаимодействии с бензилгалогенидами **4-7** (Схема 4, Таблица 2).

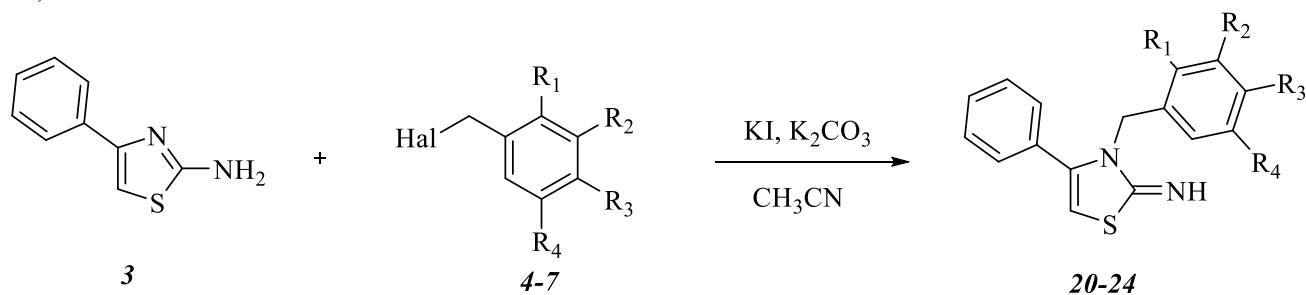


Схема 4. Синтез *N*-алкиламинотиазолов **20-24**.

Таблица 2. Производные 2-амино-4-фенилтиазола 20-24.

№	Hal	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
20	Cl	H	H	H	H
21	Br	H	H	NO ₂	H
22	Cl	H	H	CF ₃	H
23	Cl	H	H	Br	H
24	Br	H	Cl	Cl	H

Все полученные соединения были охарактеризованы данными ¹H и ¹³C ЯМР. Согласно литературным данным, производные 2-аминотиазола преимущественно алкилируются по эндоциклическому атому азота [14], что наблюдалось и в случае всех описанных структур 9-19 и 20-24. Однако в реакции с получением моноалкил производного 19 был получен и

продукт диалкилирования 19b, что было подтверждено данными ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии, а также данными масс-спектрометрии (Схема 5). Для направленного моноалкилирования по первичной аминогруппе требуется подбор условий или альтернативный синтетический подход.

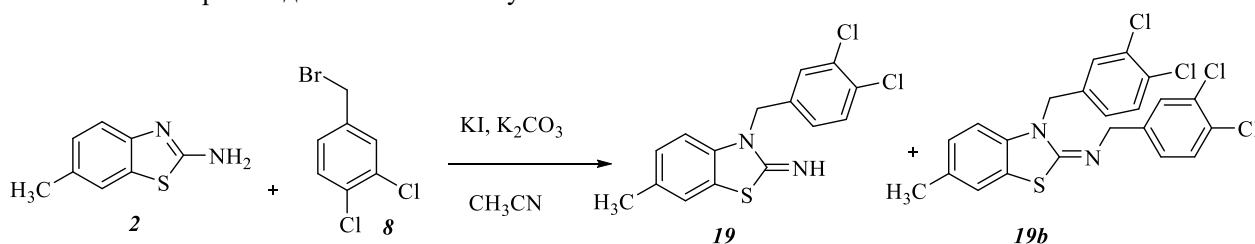


Схема 5. Получение продуктов моноалкилирования 19 и диалкилирования 19b из 2-аминобензотиазола 2.

Заключение

В ходе работы были получены производные 2-аминотиазола 9-19 и 20-24. Алкилирование всех рассматриваемых 2-аминотиазолов преимущественно протекало по эндоциклическому атому азота, как для 2-амино-4-фенилтиазола 3, так и для 2-аминобензотиазола 2. Для 2-аминобензотиазола 2 был также получен продукт диалкилирования 19b.

Список литературы

- Niu Z. X. et al. Application and synthesis of thiazole ring in clinically approved drugs //European Journal of Medicinal Chemistry. – 2023. – Т. 250. – С. 115172.
- Franzén R. G. Recent advances in the preparation of heterocycles on solid support: a review of the literature //Journal of Combinatorial Chemistry. – 2000. – Т. 2. – №. 3. – С. 195-214.
- Ambhaikar N. B. Thiazoles and benzothiazoles //Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery; Li, JK, Ed.; Wiley: Hoboken, NJ, USA. – 2013. – С. 283-322.
- Bishayee A. et al. Vanadium-mediated chemoprotection against chemical hepatocarcinogenesis in rats: haematological and histological characteristics //European journal of cancer prevention. – 1997. – С. 58-70.
- Hargrave K. D., Hess F. K., Oliver J. T. N-(4-Substituted-thiazolyl) oxamic acid derivatives, new series of potent, orally active antiallergy agents //Journal of medicinal chemistry. – 1983. – Т. 26. – №. 8. – С. 1158-1163.
- A Muhammad Z. et al. Anti-inflammatory, analgesic and anti-ulcerogenic activities of novel bis-thiadiazoles, bis-thiazoles and bis-formazanes //Medicinal Chemistry. – 2017. – Т. 13. – №. 3. – С. 226-238.

- Z. Laczkowski K. et al. Synthesis, antibacterial activity, interaction with nucleobase and molecular docking studies of 4-formylbenzoic acid based thiazoles //Medicinal Chemistry. – 2016. – Т. 12. – №. 6. – С. 553-562.

- Sokolova A. S. et al. Synthesis and antiviral activity of camphor-based 1, 3-thiazolidin-4-one and thiazole derivatives as Orthopoxvirus-reproduction inhibitors //Med-ChemComm. – 2018. – Т. 9. – №. 10. – С. 1746-1753.

- Bonde S., Vedala D., Bonde S. Application of Quality by Design in the Synthesis of 6-substituted-2 aminobenzothiazole //Journal of Pharmacy Research. – 2015. – Т. 9. – №. 9. – С. 573-580.

- Elgemeie G. H., Azzam R. A., Osman R. R. Recent advances in synthesis, metal complexes and biological evaluation of 2-aryl, 2-pyridyl and 2-pyrimidylbenzothiazoles as potential chemotherapeutics //Inorganica Chimica Acta. – 2020. – Т. 502. – С. 119302.

- Kumar G., Singh N. P. Synthesis, anti-inflammatory and analgesic evaluation of thiazole/oxazole substituted benzothiazole derivatives //Bioorganic Chemistry. – 2021. – Т. 107. – С. 104608.

- Kashyap P. et al. Recent insights into antibacterial potential of benzothiazole derivatives //Medicinal Chemistry Research. – 2023. – Т. 32. – №. 8. – С. 1543-1573.

- Bhagdev K., Sarkar S. Benzothiazole moiety and its derivatives as antiviral agents //Medical Sciences Forum. – MDPI, 2021. – Т. 7. – №. 1. – С. 9.

- Metzger J. V. Thiazoles and their benzo derivatives. – 1984.

УДК 66.011

Козловский М.Р.¹, Перерва О.В.¹, Козловский Р.А.¹, Козловский И.А.¹**Моделирование непрерывного процесса синтеза бутиллактиата**

Козловский Михаил Романович – ведущий инженер кафедры химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза; kozlovskii.m.r@muctr.ru.

Перерва Олег Валентинович – к.т.н., доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования;

Козловский Роман Анатольевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза;

Козловский Иван Анатольевич. – к.х.н., 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 рассмотрена возможность моделирования непрерывного процесса синтеза бутиллактиата в проточном реакторе при избыточном давлении взаимодействием водного раствора лактата аммония с н-бутиловым спиртом. Актуальность получения бутиллактиата обусловлена использованием его в качестве «зеленого» растворителя, а так в качестве сырья для производства ряда ценных продуктов, таких как полилактид, пропилен гликоль и производных акриловой кислоты.

Ключевые слова: бутиллактиат, лактат аммония, н-бутанол, моделирование, кинетика, проточный реактор.

Modeling of a continuous process for the synthesis of butyl lactate

Kozlovskiy M.R.¹, Kozlovskiy R.A.¹, Kozlovskiy I.A.¹

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

The article considers the possibility of modeling a continuous butyl lactate production in a flow reactor under excess pressure by interacting an aqueous solution of ammonium lactate with n-butanol. The relevance of butyl lactate production is due to its use as a "green" solvent, as well as a raw material for the production of a number of valuable products, such as polylactide, propylene glycol and acrylic acid derivatives.

Key words: butyl lactate, ammonium lactate, n-butanol, modeling, kinetics, flow reactor

Введение

Полимолекулярная кислота один из наиболее востребованных и распространённых биоразлагаемых полимеров. По мимо экологичной утилизации изделий и продуктов на его основе, неоспоримым плюсом с точки зрения устойчивого развития является возможность производства данного полимера на основе возобновляемого растительного сырья. Для этого растительное сырьё, содержащее углеводы, перерабатывается бактериями в молочную кислоту, как правило находящейся в конечном ферментационном бульоне в форме аммонийной соли. Одним из наиболее эффективных способов выделения молочной кислоты из ферментационного бульона является извлечение ее в форме алкилового эфира. Принцип этого метода заключается в этерификации лактата аммония и дальнейшей очистке полученного эфира. Данный способ выделения молочной кислоты позволяет избежать образования большого количества отходов гипса, который присутствует в традиционном методе извлечения, основанном на осаждении кислоты в виде кальциевой соли с последующим ее подкислением серной кислотой. Подходящим спиртом для этерификации лактата аммония является бутанол-1. Получаемый при этом н-бутиллактиат является коммерческим продуктом – «зеленым» растворителем, который можно

переработать в различные ценные химические вещества: пропиленгликоль, производные акриловой кислоты и лактид, с последующей полимеризацией в полилактид (полимолекулярную кислоту). Таким образом, очевидна актуальность исследования реакции этерификации лактата аммония с получением бутилового эфира, поиск методов ее реализации и интенсификации. Так как данный процесс потенциально может являться одной из стадий промышленного производства полимолекулярной кислоты, большой практический интерес представляет разработка математической модели реактора синтеза бутиллактиата путем взаимодействия лактата аммония с н-бутиловым спиртом.

В ранее опубликованных работах был предложен метод переработки лактата аммония в бутиллактиат в проточном реакторе, позволяющим проводить процесс в непрерывном режиме при избыточном давлении, повышенной температуре, с организацией противотока инертного газа и жидкой реакционной массы (рис. 1) [1-3].

Также было получено кинетическое описание химического процесса (уравнения (1-17)), и определены кинетические параметры (Таблица 1) для интервала температур 130-170 °С [4-6].

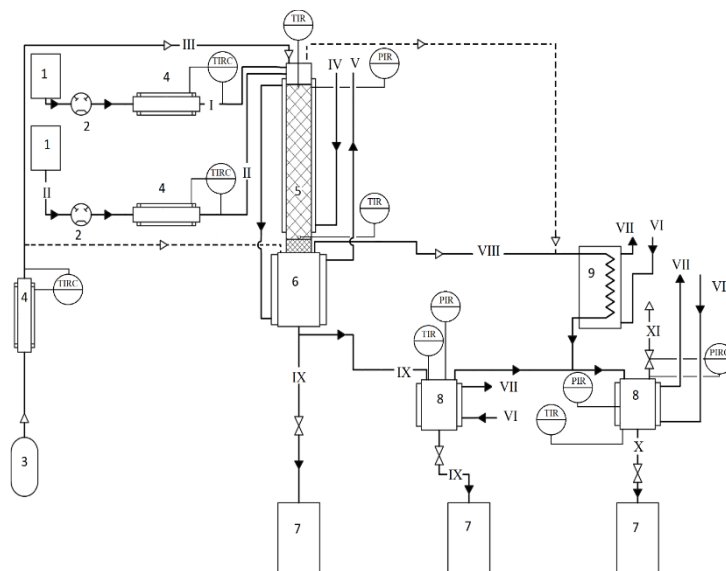
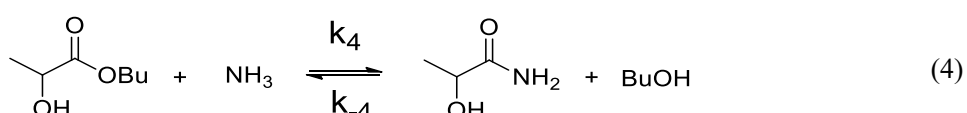
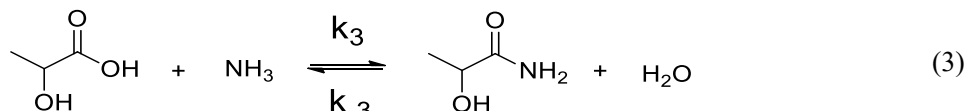
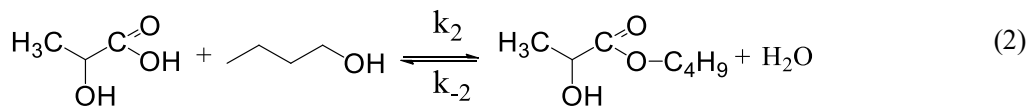
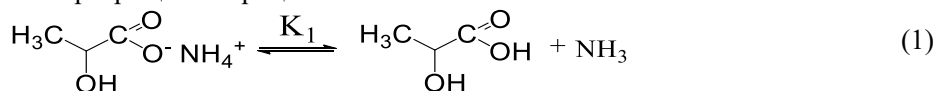


Рис.1. Схема проточной установки синтеза бутиллактата: 1 – емкость для подачи исходных реагентов; 2 – насос подачи реагентов; 3 – баллон с азотом; 4 – электронагреватель; 5 – реактор (насадочная колонна с рубашкой); 6 – горячий сепаратор; 7 – пробоотборник; 8 – накопительная емкость; 9 – холодильник-конденсатор; I – основная линия подачи исходных реагентов; II – дублирующая линия подачи н-бутанола (в случае раздельной подачи реагентов); III – линия подачи азота; IV – линия нагнетания горячего теплоносителя (выход из термостата); V – отработанный теплоноситель (на вход в термостат); VI – вода оборотная (вход); VII – вода оборотная (выход); VIII – газо- и парообразные продукты синтеза; IX – жидкие продукты синтеза (куб); X – сконденсированные продукты (конденсат); XI – аммиачно-азотная смесь.

Схема химических превращений процесса:



Кинетическая модель процесса:

$$K_1 = \frac{[\text{LH}] \times [\text{NH}_3]}{[\text{AL}]} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 \times C(\text{BuOH}) \times [\text{LH}]^2 \quad (6)$$

$$r_{-2} = k_{-2} \times C(\text{BL}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \times [\text{LH}] \quad (7)$$

$$r_3 = k_3 \times C(\text{BL}) \times [\text{NH}_3] \quad (8)$$

$$r_{-3} = k_{-3} \times C(\text{LM}) \times C(\text{BuOH}) \quad (9)$$

$$r_4 = k_4 \times [\text{LH}] \times [\text{NH}_3] \quad (10)$$

$$r_{-4} = k_{-4} \times C(\text{LM}) \times C(\text{H}_2\text{O}) \quad (11)$$

$$\frac{dC(\text{BL})}{dt} = r_2 - r_{-2} - r_{-3} + r_3 \quad (12)$$

$$\frac{dC(\text{BuOH})}{dt} = -r_2 + r_{-2} + r_3 - r_{-3} \quad (13)$$

$$\frac{dC(\text{LM})}{dt} = r_3 - r_{-3} - r_{-4} + r_4 \quad (14)$$

$$\frac{dC(\text{H}_2\text{O})}{dt} = r_2 - r_{-2} + r_4 - r_{-4} \quad (15)$$

$$\frac{dC(\text{LH}_\Sigma)}{dt} = -r_2 + r_{-2} - r_4 + r_{-4} \quad (16)$$

$$\frac{dC(\text{NH}_{3\Sigma})}{dt} = -r_4 + r_{-4} - r_3 + r_{-3} \quad (17)$$

Где: LH – молочная кислота; AL – лактат аммония; LM – лактаид.

Таблица 1. Активационные параметры кинетической модели

Константа	Уравнение Аррениуса*
K_1	$3,18 \cdot 10 \cdot \exp(-2175/T)$
$k_2, \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$	$5,93 \cdot \exp(-3006/T)$
$k_{-2}, \text{кг}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$	$1,01 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-1137/T)$
$k_3, \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$5,12 \cdot 10^{35} \cdot \exp(-36937/T)$
$k_{-3}, \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{25} \cdot \exp(-28315/T)$
$k_4, \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-15004/T)$
$k_{-4}, \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	$7,74 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-14857/T)$

*Уравнение Аррениуса приведено в виде $k_i = A \cdot \exp(-(E/R)/T)$, $K_1 = A_1/A$, $1 \cdot \exp\{((E_{-1}-E_1)/R)/T\}$, где $R=8.31$ Дж/(моль·К)

Экспериментальная часть

С использованием полученной ранее кинетической модели (уравнения (5-17)), в программе CHEM-

CAD 8 была разработана модель реактора синтеза бутиллактата (рис 1.). Схема модели представлена на рис. 2.

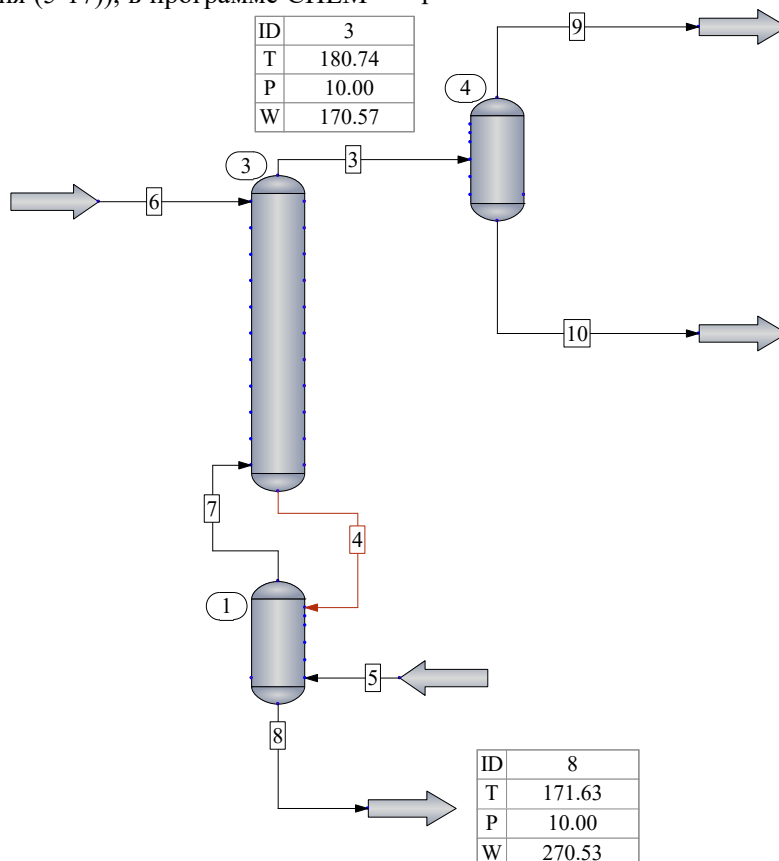


Рис.2. Схема модели проточной установки синтеза бутиллактата выполненной в программе CHEMCAD 8: 3- реактор; 4 – холодильник-сепаратор; 1- нижняя необогреваемая часть реактора; 6 – поток питания исходных реагентов; 5 – поток инертного газа (азот); 3 - поток дистиллята, отводящийся сверху колонны; 8 – поток продуктов (куб), отводящийся снизу колонны; 9 – газообразные несконденсированные продукты; 10 – конденсат.

Для моделирования реактора (поз.3, рис.2), представляющего собой вертикальную насадочную колонну с рубашкой, был выбран модуль “SCDS”, так как в нем есть возможность описания химических

процессов совместно с процессом ректификации. Коническое днище реактора (поз. 1, рис.2), необогреваемое рубашкой, моделировали модулем “FLAS”. С помощью модуля “FLAS” также моделировали холодильник-сепаратор дистиллята (поз. 4, рис.2).

В качестве примера был выбран эксперимент, проведенный при температуре реактора 171–181°C, давлении 10 атм, скорости подачи смеси исходных реагентов 0,439 кг/ч; расходе азота 4 мл/мин, мольном соотношении бутанола к сумме молей лактата аммония и молочной кислоты равным 7. Исходя из геометрии реактора, параметров насадки, свойств реакционной массы и условий проведения процесса были рассчитаны ориентировочные значения количества теоретических ступеней массопереноса и коэффициента теплопередачи, которые были уточнены в процессе моделирования. Для описания, выбранного эксперимента, использовалось 15 ступеней массопереноса и значения коэффициента теплопередачи 195 Вт/(м²·К).

С учетом геометрии реактора и количества ступеней переноса удельная поверхность теплопередачи составила 0,0094 м²/ступень. Для расчета реактора в модуле “SCDS” использовалась равновесная модель симуляции колонны, а для введения кинетических параметров колонна рассчитывалась в режиме реактивной дистилляции. При этом, первая реакция (уравнение (1)) вводилась в формате равновесной, а все последующие (уравнения (2–4)), как совокупность отдельных кинетических прямых и обратных реакций. Таким образом, для описания химических превращений в данном процессе, вводилось 7 реакций. Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели показателей процесса приведено в таблице 2.

Таблица 2. Результаты моделирования эксперимента

Параметр	Эксперимент	Модель
Давление, атм	10	10
Поток исходных реагентов, кг/ч	0,439	0,439
Поток продуктов (куб), кг/ч	0,2701	0,2705
Температура верха реактора, °С	181	181
Температура низа реактора, °С	171	172
Температура теплоносителя в рубашке	199	199
Расход азота, мл/мин	4,0	4,2
Тепловые потери низа реактора (поз.1, рис.2), Дж/ч	-	-26000
Температура потока исходных реагентов, °С	25	25
Концентрация в кубе бутиллактата, %масс	16,08	16,09
Концентрация в кубе молочной кислоты, %масс	12,86	12,85
Концентрация в кубе лактамида, %масс	0,27	0,09

Как видно из результатов моделирования (Таблица 2), выбранный эксперимент достаточно точно описывается в программе CHEMCAD 8 с использованием выбранных модулей и параметров.

Заключение

В результате работы была показана принципиальная возможность моделирования проточного реактора синтеза бутиллактата, с использованием ранее полученной кинетической модели процесса.

Список литературы

1. Патент RU2664125C2, 11.12.2015.
2. Козловский М. Р., Козловский Р. А., Козловский И. А. Проточный реактор синтеза бутиллактата // Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности. — Издательство Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова г. Бийск: 2024. — С. 66–68. [10.25699/tohbipp.2024.40.59.014]
3. Козловский М. Р., Козловский Р. А., Козловский И. А. Проточный реактор синтеза бутиллактата // Актуальные вопросы современных научных исследований: Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции (г. Нефтекамск,

Башкортостан, 28 марта 2024 года). [Электронный ресурс]. — Нефтекамск: Научно-издательский центр Мир науки: 2024. — С. 47–50.

4. В. П. Мешалкин, М. Р. Козловский, Р. А. Козловский, И. А. Козловский, Я. А. Ибатов, М. С. Воронцов. Кинетическая модель процесса этерификации лактата аммония. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах, 511(1):88–94, 2023. [DOI: 10.31857/S2686953522600714]

5. Valeriy P. Meshalkin, Roman A. Kozlovskiy, Mikhail R. Kozlovskiy, Yaroslav A. Ibatov, Mikhail S. Voronov, Ivan A. Kozlovskiy, Tamara B. Chistyakova, and Antony M. Nzioka. Experimental and mathematical analysis of the kinetics of the low-waste process of butyl lactate synthesis. Energies, 16(4):1746, 2023. [DOI: 10.3390/en16041746]

6. V. P. Meshalkin, M. R. Kozlovskii, R. A. Kozlovskii, I. A. Kozlovskii, Ya A. Ibatov, and M. S. Voronov. Kinetics of esterification of ammonium lactate with n-butanol. Doklady Physical Chemistry, 511(1):117–123, 2023. [DOI: 10.1134/s0012501623600171]

УДК 544.478.1

Зайцева В.А., Макаров А.С., Половцева П.П., Скудин В.В., Тарасенко М.А.

Анализ углекислотной конверсии метана на мембранных катализаторах в режиме экстрактора

Зайцева Вероника Александровна - студент бакалавриата группы П-36 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов; 220408@muctr.ru .

Половцева Полина Петровна - студент бакалавриата группы П-36 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Макаров Андрей Сергеевич - студент магистратуры группы МП-12 кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Тарасенко Михаил Александрович - ассистент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

Скудин Валерий Всеволодович - к.т.н., профессор, доцент кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов;

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

В статье исследовано влияние доли пермеата на состав продуктов углекислотной конверсии метана в мембранном реакторе в режиме экстрактора. Показано, что изменение доли пермеата сопровождается изменением составов ретентата и пермеата. Эти изменения противоречат закономерностям для традиционных катализаторов. Эти противоречия могут принципиально быть объяснены, если применить гипотезу об активированном массопереносе на мембранном катализаторе.

Ключевые слова: кинетический эксперимент, константа скорости, мембранные катализаторы, метан, интенсификация.

Analysis of carbon dioxide conversion of methane on membrane catalysts in the extractor mode

Zaytseva V.A., Makarov A.S., Polovtseva P.P., Skudin V.V., Tarasenko M.A.

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

The article examines the effect of the permeate fraction on the composition of carbon dioxide conversion products of methane in a membrane reactor in the extractor mode. It is shown that a change in the proportion of permeate is accompanied by a change in the compositions of retentate and permeate. These changes contradict the patterns for traditional catalysts. These contradictions can be explained in principle if we apply the hypothesis of activated mass transfer on a membrane catalyst.

Keywords: kinetic experiment, velocity constant, membrane catalysts, methane, intensification.

Введение

Углекислотная конверсия метана (УКМ), также известная как сухой риформинг метана (DRM), привлекает внимание исследователей как перспективный метод утилизации CO_2 и получения синтез-газа ($\text{H}_2 + \text{CO}$) [1].

В последнее время УКМ в реакторе со стационарным слоем катализатора рассматривается как многоступенчатый процесс, имеющий диффузионные и термодинамические ограничения. В реакторах с мембранным катализатором (МК) кинетические ограничения не обнаруживаются, что позволяет обеспечить более высокую селективность по водороду и производительность процесса [2]. На сегодняшний день реакторы с мембранным катализатором мало изучены, что сильно ограничивает их практическое применение в промышленности, однако уникальные свойства избирательного массопереноса в этих реакторах делают их потенциально перспективными для дальнейших исследований [3].

В настоящее время в области мембранных реакторов выделяют шесть основных концепций, каждая из которых обладает уникальными особенностями и преимуществами. Дальнейшее развитие этих концепций требует углубленного изучения их кинетических

и транспортных характеристик для оптимизации процессов [4].

Особый интерес представляют реакторы, работающие в наиболее изученном режиме экстрактора [5]. Исторически именно режим экстрактора стал первой успешной демонстрацией мембранного катализа, когда был обнаружен принципиально новый эффект академиком В.М. Грязновым: с помощью палладиевой мембраны (фольги) оказалось возможным селективно удалять из реакционной зоны один из продуктов реакции (водород), смещая равновесие процесса в соответствии с принципом Ле-Шателье в сторону продуктов реакции. Этот фундаментальный принцип лег в основу современных конструкций мембранных реакторов [6].

Режим экстрактора - это такой режим мембранного реактора, в котором удаление реакционной смеси происходит двумя потоками из смежных с МК частей реакционного пространства. В потоке ретентата (R), реакционная смесь проходит над МК, а поток пермеата (P) принудительно проходит через поровую структуру МК. Долгое время предполагалось, что в режиме экстрактора на пористом МК можно осуществить селективный перенос (удаление) одного из продуктов реакции, таким образом создав условия

для реализации принципа Ле-Шателье. Однако, селективное разделение наблюдалось только на плотных палладиевых мембранах, а на пористых мембранах такое разделение невозможно из-за их структурных особенностей [7].

При разделении потоков Р и R меняется их соотношение (рис. 1). Важнейшим параметром управле-

ния процессом в этом случае становится доля пермеата, изменение которой позволяет регулировать время контакта реагентов с катализатором, влиять на кинетику процесса через изменение концентраций промежуточных продуктов, эффективно смещать равновесие в обратимых реакциях.

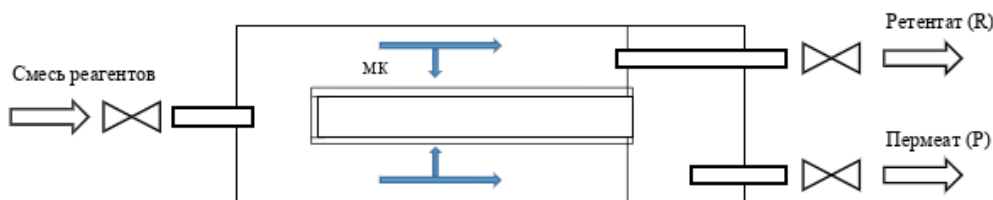


Рис.1. Принципиальная схема потоков в реакторе с мембранным катализатором в режиме экстрактора.

Режим экстрактора занимает промежуточное положение между диффузионным и принудительным транспортом реагентов, что делает его универсальным инструментом управления процессом. Наблюдаемые закономерности позволяют рассматривать данный режим как перспективный для оптимизации технологических параметров. Особое значение имеет дальнейшее изучение влияния теплового скольжения на массоперенос в порах мембраны, что может объяснить наблюдаемую интенсификацию процесса и селективность разделения.

Исследования показывают [8], что в режиме экстрактора возможно достижение концентраций продуктов, превышающих равновесные значения. Эта возможность объясняется возникновением в порах мембраны активированного массопереноса [9], который реализуется за счет теплового скольжения, главная суть которого заключается в возникновении в прилегающем к поверхности газовом слое движения молекул в направлении от объема с низкой температурой к объему с высокой температурой.

Таким образом, экстракторный режим работы мембранных реакторов представляет собой мощный инструмент управления процессами окислительной конверсии метана. Его дальнейшее изучение и совершенствование может привести к созданию принципиально новых высокоэффективных каталитических систем для переработки природного газа в установках малой мощности на основе модульных систем. Особое значение в этом контексте приобретают исследования зависимости кинетических параметров процесса от доли пермеата, которые позволят установить оптимальные режимы работы реакторов для различных технологических задач.

Цель исследования: проанализировать влияние доли пермеата на режим работы экстрактора в мембранном реакторе.

Методическая часть

Характеристики мембранного катализатора

Исследуемый катализатор представляет собой биметаллическую систему на основе карбидов молибдена и вольфрама со структурой α -Mo₂C-WC с соотношением компонентов 95:5, нанесенных на сформированный на корундовой мембране барьерный слой из оксида молибдена MoO₃ (1 масс. %), формируемый при 350°C. Температура осаждения активной части катализатора (карбидов молибдена и вольфрама) составляла 250°C. Такая температурная градиация обеспечивает оптимальное распределение активных центров. Катализатор характеризуется высокой дисперсностью активной фазы (5,17%) и развитой поверхностью. Сочетание карбидной фазы α -Mo₂C-WC с оксидным барьерным слоем придает материалу уникальные каталитические и транспортные свойства, что особенно ценно для формирования структуры с оптимальным распределением активных центров, и это создает условия для возникновения активированного массопереноса.

Методика эксперимента

Эксперимент проводили в мембранном реакторе (рис. 2) при 850 °C с постоянным расходом эквимольной смеси CH₄:CO₂ (320 см³/мин). Соотношение потоков пермеата и ретената изменяли посредством вентилей тонкой регулировки, последовательно увеличивая сопротивление на выходе из объема ретентата, в результате чего часть расхода перераспределялась через мембранный катализатор в пермеат. При постоянном общем расходе увеличение доли пермеата вызывало уменьшение объемного расхода в ретентате и соответствующее увеличение в пермеате. Состав потоков анализировали методом газовой хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М. Полученные данные обрабатывали, рассматривая ретенат и пермеат как независимые реакционные зоны [2], что позволило определить зависимости концентраций компонентов реакционной смеси от доли пермеата для стадий процесса. Это позволило определить кинетические параметры для каждой зоны реактора при различных режимах работы.

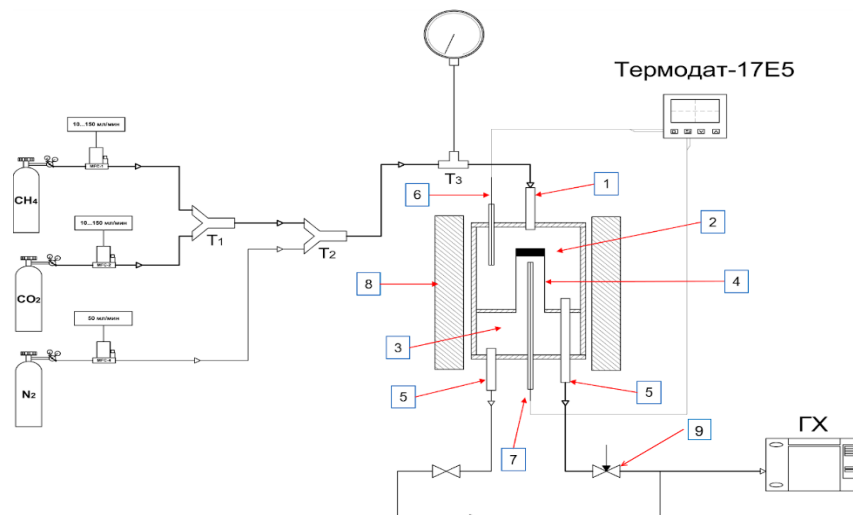


Рис.2. Схема установки: 1 – штуцер ввода исходного сырья; 2 – отделение ретентата; 3 – отделение пермеата; 4 – мембранный катализатор; 5 – штуцер вывода реакционной смеси; 6, 7 – термодат; 8 – печь сопротивления; 9 – вентиль тонкой регулировки.

Результаты эксперимента

Реакторы с пористым мембранным катализатором долгое время недооценивались из-за низкого содержания активного компонента в МК и отсутствии кинетических исследований таких катализаторов. Углекислотную конверсию на традиционных катализаторах часто рассматривают, как конкуренцию реакций крекинга метана и углекислотной газификации углеродных отложений. Обратная реакция сдвига водяного газа, которая является гомогенной, происходя-

щей с большой скоростью и практически достигающей равновесия. На мембранном катализаторе к этой схеме было предложено [2] добавить реакцию паровой газификации. Пары воды на мембранном катализаторе из-за микроциркуляции, возникающей в открытых поровых каналах МК, становятся промежуточным веществом (рис. 3). Циркуляционный контур на мембранном катализаторе поддерживает квазистационарное состояние, где скорость образования воды компенсируется скоростью её потребления (k_5 и k_7).

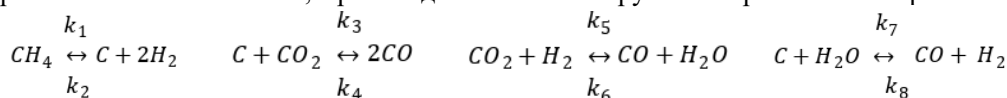
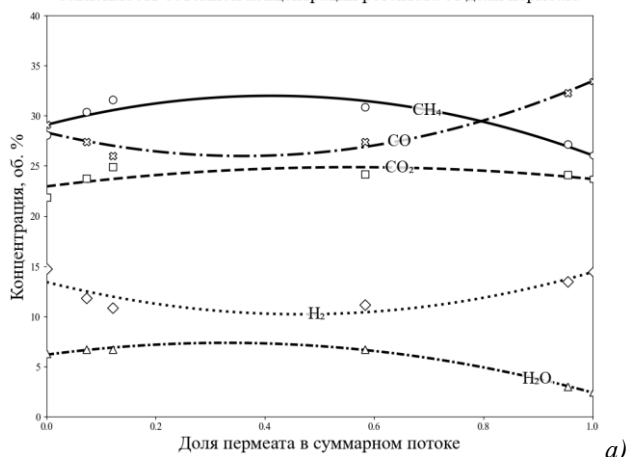


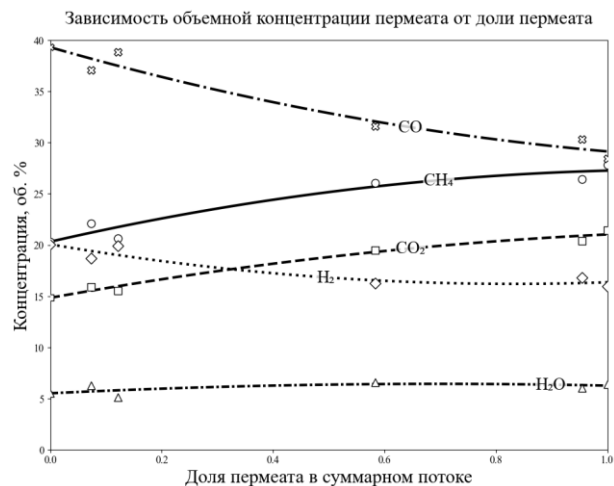
Рис.3. Уравнения реакций углекислотной конверсии метана.

На графиках (рис. 4), представлены концентрации компонентов реакционной смеси в потоках ретентата и пермеата при увеличении потока реакционной смеси через МК. Этому изменению потока через МК соответствует доля пермеата в объеме реакционной смеси. На графиках видно, что составы этих смесей в потоках, покидающих реактор, заметно различаются. Концентрация непрореагировавших реагентов оказывается выше в ретентате, хотя по мере увеличения доли пермеата, время контакта в нем увеличивается.

Зависимость объемной концентрации ретентата от доли пермеата



а)



б)

Рис.4. Зависимость объемной концентрации от доли пермеата в суммарном потоке: а) объемной концентрации ретентата; б) объемной концентрации пермеата.

В потоке пермеата выше оказываются концентрации продуктов, хотя время контакта в нем возрастает.

На рис. 5 видно, что конверсия CH_4 и CO_2 в ретентате ниже, чем в пермеате. На рис. 4 в) представлены зависимости для конверсии этих газов в суммарном потоке отходящих газов, из которого видно, что

эти зависимости занимают промежуточное положение между соответствующими зависимостями на рис. 4 а) и б). Поскольку компоненты в обоих потоках, покидающих реактор, контактируют с одним и тем же катализатором, то эти различия могут быть связаны с массопереносом компонентов в поровом пространстве МК.

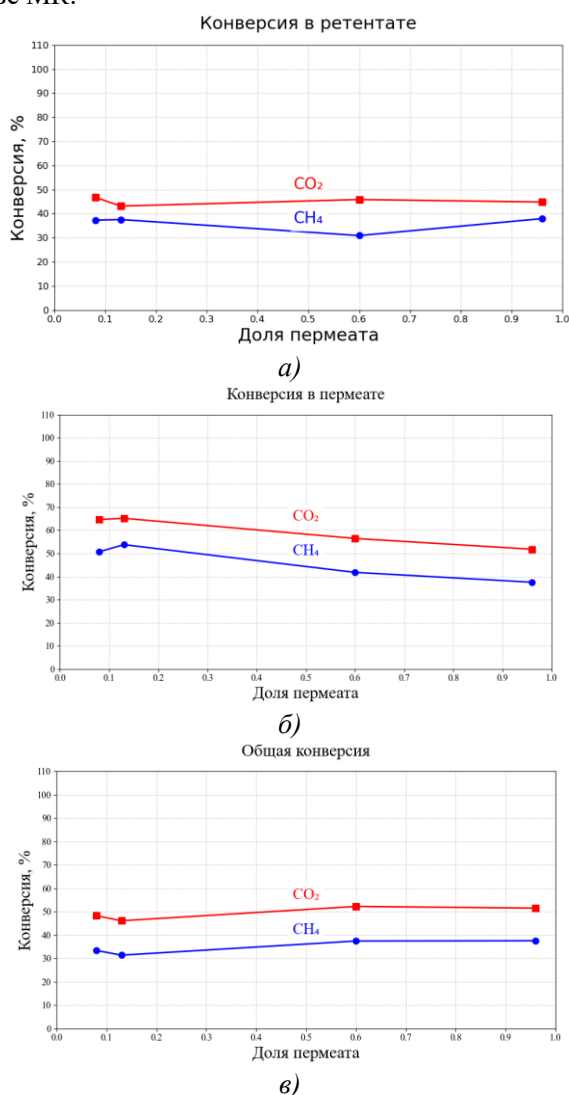


Рис.5. Графики зависимости конверсии от доли пермеата: а) конверсия в ретентате; б) конверсия в пермеате; в) общая конверсия.

Если воспользоваться гипотезой об активированном массопереносе, основанном на явлении теплового скольжения предложенной в работе, то полученные результаты можно интерпретировать следующим образом.

Контроль температур в ходе этого исследования показал, что температура в ретентате во всех экспериментах была выше, чем в пермеате. Число Кнудсена, вычисленное для мембранного катализатора, указывает на то, что все компоненты реакционной смеси в поровом пространстве пребывали в состоянии разреженности. Разность температур и состояние разреженности являются необходимыми и достаточными условиями для возникновения в открытых поровых каналах теплового скольжения. Три гетерогенные ре-

акции из кинетической схемы могут и будут протекать в пристеночном потоке в условиях разреженности, а реакция сдвига водяного газа будет локализована в объемах ретентата и пермеата. Таким образом, в мембранном реакторе гомогенные и гетерогенные стадии должны проходить независимо друг от друга. Гетерогенные стадии УКМ должны быть смещены в сторону образования продуктов, так как все эти реакции идут с увеличением объема в условиях разреженности. Продукты реакции сдвига водяного газа в объемах ретентата и пермеата, очевидно, должны отличаться, о чем свидетельствуют представленные выше результаты эксперимента, поскольку их состав определяется температурой, а она в этих объемах различается.

Закключение

Для того, чтобы подтвердить высказанные предположения следует провести кинетический анализ этого режима реактора с мембранным катализатором, например, преобразовав доли пермеата в объемные расходы, а экспериментальные зависимости в кинетические кривые. Применив при этом математическое описание кинетической схемы уголекислотной конверсии на мембранном катализаторе и установив константы прямых и обратных реакций и соответствующие константы равновесия. Конечно, необходимо расширить эксперимент, повторив его при разных температурах и расходах смеси реагентов.

Благодарность Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

Список литературы

1. Makarov D. V., Döblinger M., Lechner R. T., Jinschek J. R., Lignann R. K., Morin S. A., Rahman T. S., Black C. T., Bréchnignac C. Crystal growth kinetics as an architectural constraint on the synthesis of graphene-derived nanostructures // *Chemical Society Reviews*. — 2014. — Vol. 43, № 7. — P. 2148–2162.
2. Н.Н. Гаврилова, С.А. Губин, М.А. Мячина, Сапунов В.Н., Скудин В.В. Кинетический анализ уголекислотной конверсии метана на традиционном и мембранных катализаторах // *Мембраны и мембранные технологии*. – 2023. – Т. 13. – №6. – с. 505–520.
3. Sanchez Marciano J. G., Tsotsis Th. T. Catalytic membranes and membrane reactors [Каталитические мембраны и мембранные реакторы]. — Weinheim: WILEY-VCH — 2002. — ISBN 3-527-30277-8.
4. Klose F. [et al.] Catalysis and Reaction Kinetics of a Model Reaction // *Membrane Reactors: Distributing Reactants to Improve Selectivity and Yield* / Ed. by A. Seidel-Morgenstern. — Weinheim: Wiley-VCH — 2010. — P. 63–82.
5. Lazarev S.I., Abonosimov O.A., Levin A.A. et al. Mathematical description of mass transfer in inter-membrane channel of baromembrane roll elements // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2018. – Vol. 54, No. 9–10. – Pp. 16–18.

6. Грязнов В.М., Смирнов В.С. Превращения углеводородов на мембранных катализаторах // Успехи химии. — 1974. — Т. 43, № 10. — С. 1716–1738.

7. Daramola M.O., Burger A.J., Pera-Titus M. et al. Extractor-type catalytic membrane reactor with nanocomposite MFI–alumina membrane tube as separation unit: Prospect for ultra-pure para-Xylene production // Applied Catalysis A: General. — 2010. — Vol. 386, № 1-2. — P. 109–115.

8. Santucci A., Di Marcorberardino G., Pompa S. et al. Overcoming equilibrium limitations in chemical processes using extractor-type membrane reactors // Journal of Membrane Science. — 2021. — Vol. 635. — Art. 119478.

9. Weyten H., Keizer K., Kinoo A., Luyten J., Leysen R. Dehydrogenation of Propane Using a Packed-Bed Catalytic Membrane Reactor // AIChE Journal. — 1997. — Vol. 43, No. 7. — P. 1819–1827.

УДК 544.72.05

Дегтярева В.А., Митянов В.С., Кутасевич А.В. Макшанова А.О., Райтман О.А.,

Хемосенсорные свойства кумаринового производного дифильного спиропирана на границе раздела вода/воздух

Дегтярева Вероника Андреевна – аспирант 1-го года обучения, кафедра физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9; e-mail: degtiareva.v.a@muctr.ru;

Митянов Виталий Сергеевич – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Кутасевич Антон Викторович – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Макшанова Анна Олеговна – аспирант, кафедра физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Райтман Олег Аркадьевич – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

В данной работе рассмотрены физико-химические свойства монослоев на основе 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-f]хромен]-2'-она. Исследованы комплексобразующие свойства данной системы на границе раздела воздух/вода. Индуцируемые катионами меди изменения физико-химических характеристик монослоев спиропирана могут быть использованы для разработки наноразмерных сенсорных систем для обнаружения катионов Cu^{2+} .

Ключевые слова: монослои Ленгмюра, спиро соединения, хемосенсор, комплексобразование.

Chemosensory properties of a cumarin derivative of difil spiropiran at the water/air interface

Degtyareva V.A., Mitianov V.S., Kutasevich A.V., Makshanova A.O., Raitman O.A.,

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

This work discusses the physico-chemical properties of monolayers based on 1-hexadecyl-3,3,4'-trimethyl-2'H-spiro[indoline-2,8'-pyrano[2,3-f]chromene]-2'-one. The complexing properties of this system at the air/water interface are investigated. Changes in the physico-chemical characteristics of spiroprane monolayers induced by copper cations can be used to develop nanosensor systems for detecting Cu^{2+} cations.

Keywords: Langmuir monolayers, spirocompounds, chemosensor, complexation.

Введение

Современные технологии молекулярной сенсорики требуют разработки новых функциональных материалов, способных к селективному детектированию химических веществ с высокой чувствительностью и обратимостью. Молекулярные переключатели – это индивидуальные химические соединения или их супрамолекулярные ассоциаты, обладающие свойством бистабильности [1,2]. Они отличаются способностью менять структуру и физико-химические свойства при разнообразных внешних воздействиях.

Особый интерес представляют фотохромные соединения [3,4], такие как спиропираны, которые под действием внешних стимулов (свет, температура, ионы металлов) обратимо изменяют свою структуру и физико-химические свойства. Они характеризуются способностью к раскрытию спироцикла при световом или ином воздействии с последующим переходом из относительно менее полярной спиро-формы в более полярную мероцианиновую [5]. Среди таких фотохромов кумариновые производные спиропиранов выделяются благодаря их уникальным фотофизическим характеристикам, способности к комплексобразованию с ионами металлов и возможности интеграции в органические и гибридные материалы [6]. Производные кумарина применяются в фотонике для создания молекулярных переключателей, лазерных красителей,

светоизлучающих устройств, хемо и биосенсоров [7,8]. Благодаря выраженным фото- и термохромным свойствам такие соединения могут использоваться в качестве функциональной основы разнообразных устройств молекулярной электроники, фотоники и спинтроники [1,9]. Ключевой проблемой в создании эффективных хемосенсоров на основе спиропиранов является обеспечение их упорядоченной организации на границе раздела фаз, что критически важно для обеспечения воспроизводимого и контролируемого отклика. В этом контексте монослои Ленгмюра представляют собой удобную модель для изучения взаимодействия фотохромных молекул с аналитами, поскольку позволяют варьировать плотность упаковки, фазовое состояние и ориентацию молекул [10-12].

В данной работе исследованы хемосенсорные свойства дифильного кумаринового спиропирана 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-f]хромен]-2'-она (MV1901) на границе вода/воздух. Дифильная структура соединения, содержащего гидрофобный алкильный фрагмент и полярную фотохромную часть, обеспечивает его стабилизацию в монослое и возможность взаимодействия с ионами металлов в субфазе.

Экспериментальная часть

Для формирования монослоев использовали 10^{-3} М раствор 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-

спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-*f*]хромен]-2'-она (MV1901, $M_r=569,83$ г/моль) в хлороформе, стабилизированном этиловым спиртом (0,5%). Соединение MV1901 синтезировано сотрудниками научной группы под руководством к.х.н. Митянова В.С. (Кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей). Структура исследуемого спиропирана представлена на рисунке 1.

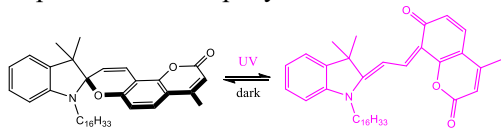


Рисунок 1. Структура и фотохромные превращения 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'-H-спиро[индолин-2,8'-пирано-[2,3-*f*]хромен]-2'-она.

Для изучения комплексобразования готовили растворы перхлората меди в дионизированной воде с различной концентрацией. Навески исследуемых веществ взвешивались на аналитических весах (CAS CAUW-220D).

Формирование и изучение мономолекулярных слоев проводили на установке «Kibron» (Inc. Oy. Malminkaari 23 A, 00700 Helsinki, Finland), состоящей из тefлоновой ванны Ленгмюра, заполненной жидкостью (деионизированной водой), весов Ленгмюра с пластиной Вильгельми, а также двух подвижных барьеров, изменяющих площадь поверхности, предоставляемой монослою.

Фотохромные характеристики спиросоединений исследовали при возбуждении их в монослой с помо-

щью УФ источника ($\lambda = 365$ нм), а также лазерного источника «Avantes AvaLight-DHc» (Нидерланды). Источник света размещали непосредственно над монослоем.

Запись электронных спектров поглощения при отражении от водной субфазы осуществляли с помощью оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes, Нидерланды), оснащенного рефлектометрическим пробником. Компактный комбинированный дейтериево-галогеновый источник света обеспечивает непрерывный спектр излучения с высокой эффективностью и стабильностью в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Конструкция установки позволяет регистрировать спектры поглощения монослоя на поверхности субфазы непосредственно в процессе сжатия.

Результаты и обсуждение

В ходе исследования было установлено, что изучаемое спиропирановое соединение обладает гидрофобными свойствами, проявляя полную нерастворимость в водной среде. Это ключевое свойство сделало возможным успешное формирование монослоев на границе воздух/вода и последующее изучение их термодинамических и оптических характеристик.

Для комплексного анализа физико-химических параметров монослоев MV1901 были записаны изотермы сжатия, отражающие зависимость величины поверхностного давления от средней площади, занимаемой одной молекулой в монослое (рис. 2), что позволило провести детальный анализ поведения этого фотохрома на межфазной границе.

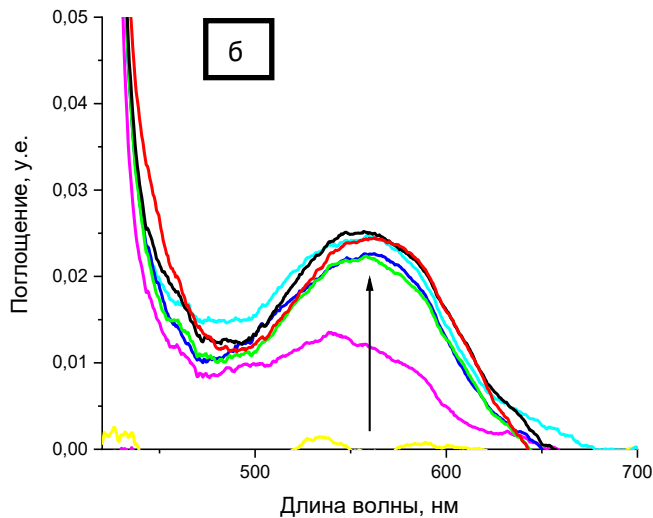
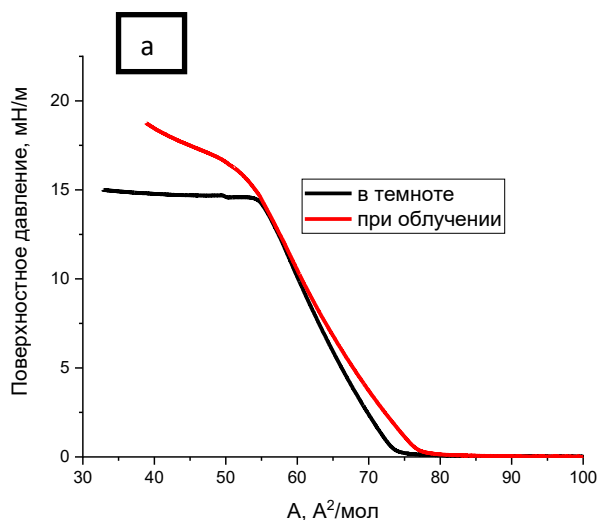


Рисунок 2. а) Изотермы сжатия монослоев Ленгмюра спиропирана MV1901 в индивидуальном состоянии. б) Спектр поглощения, записанный по мере сжатия монослоя при облучении УФ-светом.

Молекулы спиропирана образуют стабильный ленгмюровский монослой в закрытой форме благодаря наличию полярной кетоновой группы, взаимодействующей с водой. Изотермы сжатия демонстрируют две фазы: жидко-расширенную (высокая сжимаемость) и жидко-конденсированную (низкая сжимаемость) (рис. 2а, черная кривая). Переход между ними обусловлен упорядочиванием углеводородных цепей. Плавный рост давления от 0 до 1,5 мН/м соответствует переходу из газообразного в жидко-расширенное состояние.

Наклон изотермы до 10 мН/м свидетельствует об уплотнении монослоя, после чего система переходит в жидко-конденсированное состояние, в котором находится вплоть до 15 мН/м. Отсутствие роста давления после 15 мН/м свидетельствует о коллапсе монослоя. При облучении УФ-светом (365 нм) средняя молекулярная площадь монослоя увеличивается примерно на 5 Å^2 в результате раскрытия пиранового кольца и планаризации хроменового фрагмента. Открытая

форма образует более эластичные плёнки (рис. 2а, красная кривая).

Высокую значимость имеет методика регистрации электронных спектров поглощения монослоев Ленгмюра непосредственно в процессе их формирования. Спиروпиран обладает ярко выраженными фотохромными свойствами, благоприятствующими его спектральному определению. Спектры поглощения (рис. 2б) показывают, что под действием облучения молекулы спиропирана переходят в открытую мероцианиновую форму.

На рисунке 3 представлена изотерма сжатия, полученная на субфазе, содержащей 10^{-4} М раствор перхлората меди. Наблюдается значительное смещение изотермы в область меньших площадей по сравнению с

изотермами на деионизованной воде, что свидетельствует о формировании более плотноупакованного монослоя в результате комплексообразования с ионами меди. Взаимодействие с металлом также подтверждается изменением электронных спектров поглощения монослоев, зарегистрированных на границе раздела вода/воздух. В спектрах монослоев, сформированных на субфазе, содержащей катионы меди, присутствует полоса поглощения, характерная для мероцианиновой формы, которая растет по мере увеличения степени сжатия пленки. Данный факт подтверждает координацию ионов металла с фотохромом, что хорошо согласуется с литературными данными о взаимодействии спиропиранов с металлами [13].

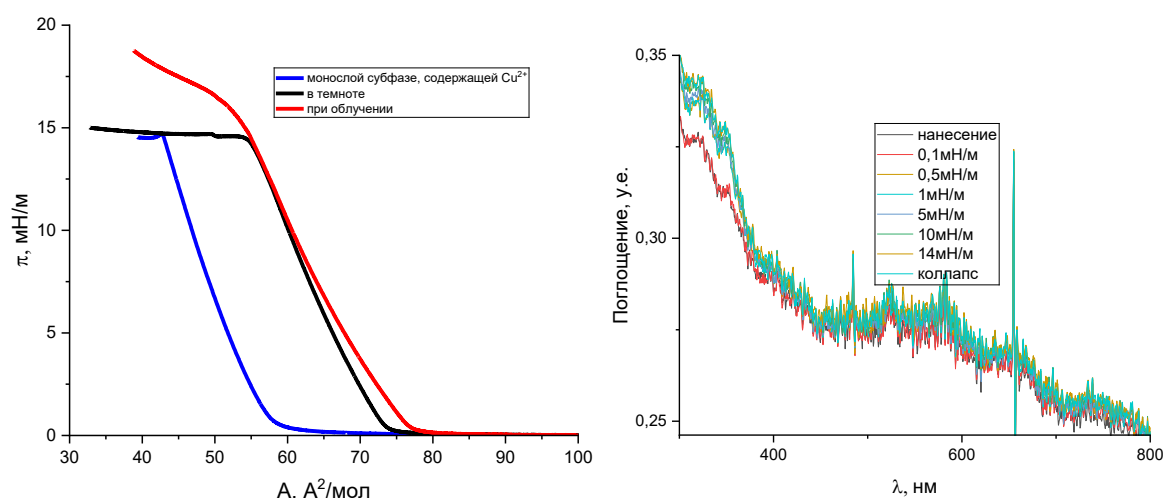


Рисунок 3. Изотермы сжатия монослоев на субфазе, содержащей ионы меди. Спектры поглощения записанные в процессе сжатия на медной субфазе.

На рис. 4 представлены изменения спектров поглощения монослоев MV1901 на границе раздела вода/воздух при различных поверхностных давлениях в результате постепенного (по 25 мкл) добавления 10^{-1} М раствора перхлората меди в воде непосредственно в субфазу. Очевидно, что при давлениях 2 мН/м и 5 мН/м добавление металла вызывает появление и рост полосы поглощения в области 560 нм. До-

бавление же меди в субфазу, на которой монослой фотохрома находится в жидко-конденсированном состоянии (10 мН/м), приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения до 580 нм, что свидетельствует об образовании j-агрегатов в плотноупакованных мономолекулярных пленках [14]. Данный эффект имеет важное значение для разработки молекулярных сенсоров с регулируемыми оптическими свойствами.

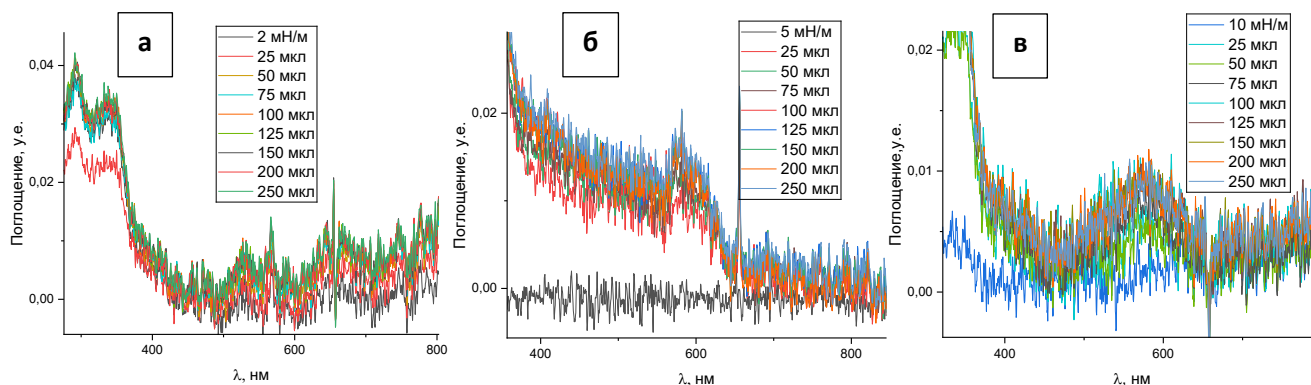


Рисунок 4. Спектры поглощения при постепенном введении раствора перхлората меди с концентрацией 10^{-1} М в водную субфазу при давлениях: а) 2 мН/м, б) 5 мН/м, в) 10 мН/м

Выводы

Таким образом в ходе проведенных исследований изучены особенности фотохромного поведения 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-f]-хромен]-2'-она на границе раздела вода/воздух. Экспериментально установлено, что фотохром образует стабильные монослои, свойствами которых можно управлять с помощью УФ-облучения. Установлено, что дифильный спиропиран MV1901 способен эффективно связывать катионы Cu^{2+} на поверхности раздела. Полученные результаты открывают новые возможности для создания молекулярных сенсорных систем на основе фотоуправляемых дифильных спиропиранов, способных к селективному детектированию ионов металлов в водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003).

Список литературы

1. Минкин В. И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений // Успехи Химии. – 2013. – 82, № 1. – С. 1–26.
2. Блинов Л.М. Лэнгмюровские Пленки // Успехи Физических Наук. - 1988. - Vol. 155. – P. 443–480.
3. Tian H., Feng Y. Next step of photochromic switches // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18, № 14. – P. 1617.
4. Metelitsa A. V., Coudret C., Voloshin N. A. et al. Quantitative investigations of thermal and photoinduced J- and H-aggregation of hydrophobic spirooxazines in binary solvent through UV/vis spectroscopy // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4, № 40. – P. 20974 – 20983.
5. Громов С. П. Фотохромные свойства органических молекул: учебное пособие / Гл. редактор В. Д. Капкин. – М.: Изд.: компьютерная верстка С. П. Громов. – 2008. – 50 с.
6. Kortekaas L., Browne W. R. The evolution of spiropyran: fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome // Chemical Society Reviews. – 2019. – Т. 48. – №. 12. – С. 3406-3424.
7. Sarmah M. et al. Overview of coumarin-fused-coumarins: synthesis, photophysical properties and their applications // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2022. – Т. 20. – №. 1. – С. 55-72.
8. Wu D. et al. Fluorescent chemosensors: the past, present and future // Chemical Society Reviews. – 2017. – Т. 46. – №. 23. – С. 7105-7123.
9. Crano J.C. et al. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses // Pure Appl. Chem. – 1996. – Vol. 68, № 7. – P. 1395–1398.
10. Avramov I. D., Ivanov G. R. Layer by layer optimization of Langmuir–Blodgett films for surface acoustic wave (SAW) based sensors for volatile organic compounds (VOC) detection // Coatings. – 2022. – Т. 12. – №. 5. – С. 669.
11. Silva E. A. et al. Volatile organic compounds detection by electrical sensors using polyalkylthiophene-based Langmuir–Blodgett films // SN Applied Sciences. – 2019. – Т. 1. – С. 1-9.
12. Sołoduch J., Cabaj J., Świst A. Structure and sensor properties of thin ordered solid films // Sensors. – 2009. – Т. 9. – №. 10. – С. 7733-7752.
13. Захарова М. И., Пимиента В., Метелица А. В., Минкин В. И. Кинетический и термодинамический анализ комплексов ионов металлов с мероцианинами фотохромных спиропиранов // Российский химический журнал. - 2007. – 51, №6. – С. 71-81.
14. Алфимов М. В. и др. Супрамолекулярные системы. Структура, самоорганизация, фотоника // Режим доступа: <http://www.photonics.ru/files/editors/Doc/64–195-pages.pdf>.

УДК 544.72.05

Макшанова А.О., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Дегтярева В.А., Райтман О.А.

Физико-химические и комплексообразующие свойства монослоев ленгмюра на основе 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолина]

Макшанова Анна Олеговна – аспирант кафедры физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: annmakshanova@yandex.ru

Митянов Виталий Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д. И. Менделеева

Кутасевич Антон Викторович – к.х.н., ассистент кафедры технологии тонкого органического синтеза и химии красителей РХТУ им. Д. И. Менделеева

Дегтярева Вероника Андреевна – аспирант кафедры физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

Райтман Олег Аркадьевич – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

В работе исследованы физико-химические и комплексообразующие свойства монослоев дифильного спиропирана на границе раздела фаз. УФ-облучение вызывает смещение изотерм сжатия в область больших площадей и появление полосы поглощения мероцианина. Присутствие ионов Cu^{2+} приводит к появлению полосы поглощения в видимой области, что подтверждает комплексообразование. Результаты демонстрируют перспективность таких систем для создания молекулярных сенсоров.

Ключевые слова: молекулярные переключатели, спиропираны, монослои Ленгмюра, комплексы с ионами металлов, фотохромизм

Physicochemical and complexing properties of langmuir monolayers based on 1'-hexadecyl-3',3'-dimethylspiro[chromene-2,2'-indoline] at the air/water interface

Makshanova A.O., Mityanov V.S., Kutasevich A.V., Degtyareva V.A., Raitman O.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9 Miusskaya Square, Moscow, 125047, Russia

This work investigates the physicochemical and complexation properties of amphiphilic spiropyran monolayers at the interface. UV irradiation induces a shift in compression isotherms toward larger areas and the appearance of a merocyanine absorption band. The presence of Cu^{2+} ions generates a characteristic absorption band, confirming complex formation. The results demonstrate the potential of such systems for developing molecular sensors.

Keywords: molecular switches, spiropyrans, Langmuir monolayers, metal ion complexes, photochromism

Введение.

Молекулярные переключатели представляют собой уникальный класс соединений, способных к обратимому фотоиндуцированному переходу между двумя или более термодинамически устойчивыми состояниями, существенно различающимися по своим физико-химическим характеристикам, включая спектральные свойства и пространственную структуру [1,2]. В последние десятилетия эти соединения привлекают повышенное внимание исследователей благодаря их возможности их применения в молекулярной электронике, системах хранения информации, сенсорных устройствах и умных материалах.

Среди разнообразных классов фотохромных соединений особый интерес представляют спиропираны – спироциклические органические молекулы, способные к обратимым структурным превращениям под действием внешних стимулов. Под воздействием ультрафиолетового излучения эти соединения претерпевают гетеролитическое расщепление связи $\text{C}_{\text{spiro}}-\text{O}$ с раскрытием пиранового цикла, что приводит к трансформации из слабополярного спиро-изомера в высокополярную мероцианиновую форму. Важной особенностью мероцианиновой формы спиропиранов является ее способность к комплексообразованию с ионами некоторых металлов [3,4]. Это свойство открывает перспективы для создания селективных молекулярных сенсоров. Однако механизмы комплексообразования в организованных молекулярных систе-

мах, особенно в ультратонких пленках на границе раздела фаз, остаются малоизученными. Это обусловлено сложностями в контроле молекулярной упаковки и ориентации функциональных групп в таких системах [5,6].

Особый интерес представляет исследование поведения дифильных производных спиропиранов в монослоях Ленгмюра на границе воздух-вода, так как такая организация позволяет контролировать пространственное расположение молекул и изучать их фотохромные свойства в условиях, приближенных к реальным применениям [7].

Характеристики индивидуального 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро [хромен-2,2'-индолина].

1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро [хромен-2,2'-индолин] (MV-1870) представляет собой производное спиропирана, обладающее выраженной дифильностью.

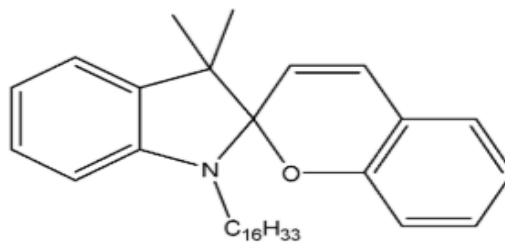


Рис. 1. Структурная формула 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро [хромен-2,2'-индолина].

Фотохромные свойства соединения обусловлены наличием спироуглеродного атома, обеспечивающего ортогональное расположение хроменового и индолинового фрагментов. Дифильный характер молекулы определяется длинным гексадецильным заместителем ($C_{16}H_{33}$) в 1'-положении, придающим гидрофобные свойства, и полярной индолиновой частью, обеспечивающей гидрофильность. Структурная формула исследуемого спиросоединения представлена на рисунке 1.

На рисунке 2 представлены изотермы сжатия (зависимость поверхностного давления от площади на молекулу) исследуемого спиросоединения, полученные в различных условиях: в темноте и при постоянном УФ-облучении ($\lambda = 305$ нм). В темновых условиях изотерма сжатия характеризуется плавным увеличением поверхностного давления, что соответствует переходу монослоя из двумерного газообразного состояния в жидко-расширенное. При облучении характер изотермы сжатия меняется – наблюдается более резкий рост поверхностного давления, а также происходит смещение изотермы в сторону больших площадей, что связано с планаризацией молекул в слое.

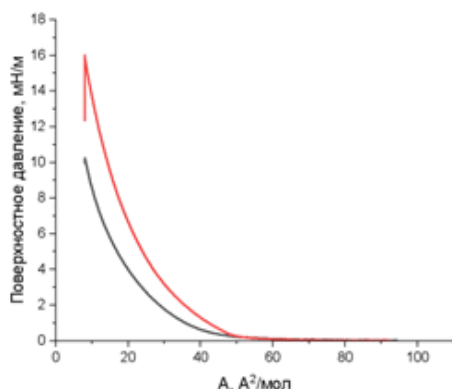


Рис. 2. Изотермы сжатия MV-1870 в темноте (черная) и при облучении УФ (красная).

На рисунке 3 представлены спектры поглощения исследуемого соединения при УФ-облучении светом с длиной волны 305 нм.

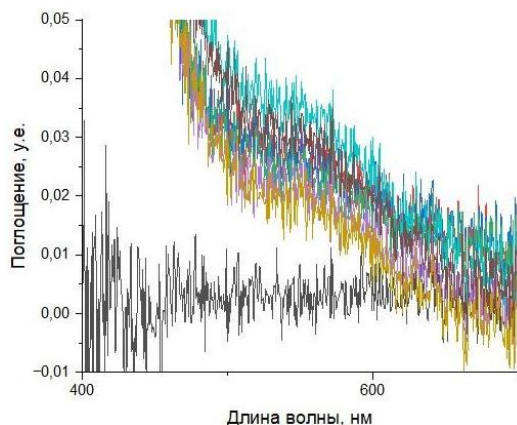


Рис. 3. Спектры поглощения спиропирана MV-1870 при облучении УФ.

Анализ спектральных характеристик демонстрирует фотохромную трансформацию молекулы: исходная форма спиропирана, характеризующаяся полосой

поглощения в УФ-области ($\lambda_{\max} \approx 350$ нм), под действием облучения претерпевает конформационные изменения с раскрытием пиранового цикла. Это приводит к образованию мероцианиновой формы, что подтверждается появлением новой интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра с максимумом при 540 нм, характерной для делокализованной π -электронной системы открытой формы.

Характеристики MV-1870 в смешанных монослоях с цетиловым спиртом. Для формирования стабильных мономолекулярных слоев из недифильных соединений используются так называемые разбавители, которые играют важную роль в стабилизации таких систем. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) благодаря своей дифильной структуре способны взаимодействовать как с гидрофильными, так и с гидрофобными фрагментами молекул, что обеспечивает их способность стабилизировать мономолекулярные слои. Это предотвращает агрегацию молекул, способствует их равномерному распределению на границе раздела фаз и улучшает общую устойчивость системы.

При соотношении фотохром:цетиловый спирт 1:1 изотермы сжатия сдвинуты в область больших площадей по сравнению с индивидуальным соединением. Также следует отметить образование менее конденсированных мономолекулярных слоев. В спектрах поглощения (рисунок 4) наблюдается максимум, соответствующий полосе поглощения открытой формы спиропирана при длине волны 540 нм. Этот максимум является характерным признаком фотохромного перехода, связанного с конформационной перестройкой молекулы спиропирана.

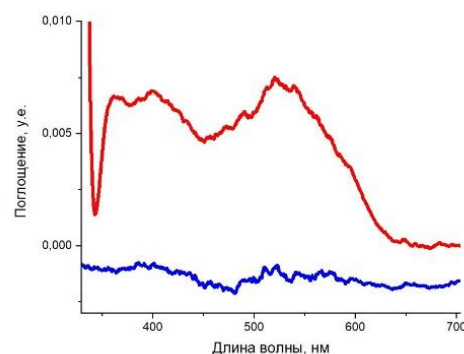


Рис. 4. Спектры поглощения смешанных монослоев MV-1870 с разбавителем в соотношении 1:1.

При молекулярном соотношении 1:3 изотермы сжатия сдвинуты в область меньших площадей по сравнению с соотношением 1:1, что обусловлено увеличением количества разбавителя, приходящегося на одну молекулу спиропирана. При облучении сформированные пленки становятся более конденсированными, а в спектрах поглощения наблюдается увеличение интенсивности полосы мероцианиновой формы спиропирана в области 540 нм по мере сжатия монослоя.

Комплексообразование MV-1870 в смешанных монослоях с ионами меди. Изучено комплексообразование

зование монослоев смесей данного спиропирана с цетиловым спиртом в соотношениях 1:1 и 1:3, нанесенных на субфазу, содержащую ионы меди (II). Концентрация раствора перхлората меди в субфазе составляла 1×10^{-4} М. На рисунке 5 представлены спектры поглощения монослоя спиропирана MV-1870 смешанного с разбавителем в соотношении 1:1, сжатого на субфазе содержащей ионы меди.

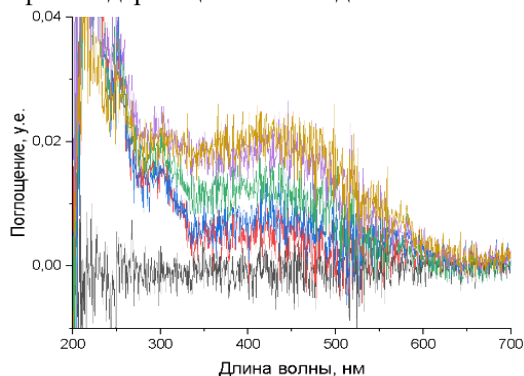


Рис. 5. Спектры поглощения смешанного монослоя MV-1870 с цетиловым спиртом в соотношении 1:1, сжатого на медной субфазе.

Координирование ионов меди, предположительно, приводит к раскрытию пиранового кольца и последующему образованию комплексного соединения. Об этом свидетельствует появление полосы поглощения мероцианиновой формы спиросоединения и рост ее интенсивности по мере сжатия монослоя. Для данной системы также были получены характеристики при введении раствора перхлората меди под барьеры в уже поджатый монослой при фиксированном поверхностном давлении 5 мН/м. Полученные изотерма сжатия и спектры поглощения, записанные по мере введения раствора под барьеры, представлены на рисунке 6.

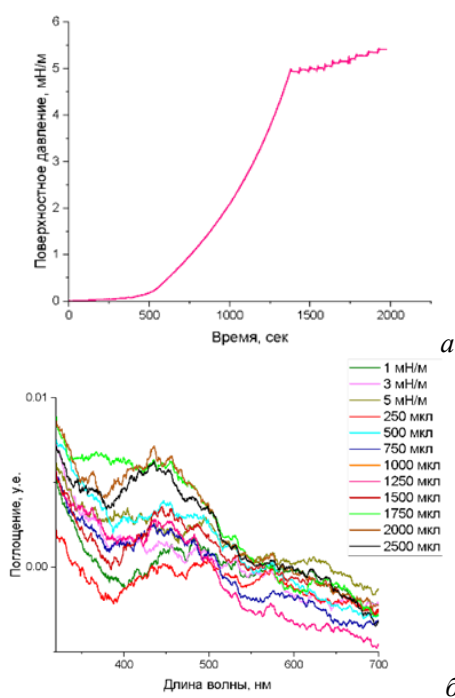


Рис. 6. Изотерма сжатия (а) и спектры поглощения (б), записанные по мере введения раствора под барьеры.

Предполагается, что ионы меди способствуют раскрытию спиропирана и постепенно связываются с образованной мероцианиновой формой соединения, что сопровождается ступенчатым увеличением поверхностного давления системы по мере добавления раствора. На основании полученных данных можно заключить, что даже при отсутствии предорганизации мономолекулярного слоя ионы меди демонстрируют способность эффективно связываться с открытой формой спиропирана. Ионы меди способствуют разрыву спиро связи С-О и связываются с открытой формой спиропирана. На это указывает появление характерной полосы поглощения, соответствующей мероцианиновой форме спиросоединения. По мере сжатия монослоя наблюдается увеличение интенсивности этой полосы, однако значение интенсивности ниже в сравнении с соотношением 1:1.

Выводы. В результате проделанной работы можно сделать вывод, что 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[хромен-2,2'-индолин] способен формировать устойчивые мономолекулярные слои в смеси с разбавителем как в темноте, так и под действием УФ-облучения. В рамках исследования были изучены процессы комплексообразования монослоев на основе смесей этого соединения с цетиловым спиртом при молекулярных соотношениях 1:1 и 1:3. Установлено, что незамещенный спиропиран демонстрирует способность связывать катионы Cu^{2+} на границе раздела субфаза/воздух. Это связывание наблюдается как на предварительно организованном монослое, так и в его отсутствие, что подтверждает эффективность взаимодействия. Полученные результаты открывают широкие перспективы использования соединений данного класса для разработки сенсорных устройств чувствительных к катионам металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003).

Список литературы

1. Блинов Л. М. Физические свойства и применение лэнгмюровских пленок / Л.М. Блинов // Успехи физических наук. – 1987. – Т.152. – №3. – С.701–702.
2. Сривастава, В. К. Ленгмюровские молекулярные пленки и их применение / В. К. Сривастава, М. Х. Франкомб, Р. У. Гофман // Физика Тонких Пленок. – 1977. – Т.7. – №3. – С. 340–427.
3. Сривастава, В. К. Ленгмюровские молекулярные пленки и их применение / В. К. Сривастава, М. Х. Франкомб, Р. У. Гофман // Физика Тонких Пленок. – 1977. – Т.7. – №3. – С. 340–427.
4. Захарова М.И. Кинетический и термодинамический анализ комплексования ионов металлов с мероцианинами фотохромных спиропиранов / Захарова М.И., Пимента В., Метелица А.В. // Рос. Хим. Ж. – 2007. – т. LI, № 6. – 71–80 с.
5. Минкин В. И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений // Успехи Химии. – 2013. – 82, № 1. – 1–26 с.

6. Селивантеев Ю. М., Райтман О. А. Квантово-химическое моделирование структуры и спектральных свойств спиропиранов // Успехи в химии и химической технологии. - 2021. – том 35, № 8. - 73–77 с.

7. Chudinova G. The study of correlation between the dye molecule behaviour in monolayers and their spectral

properties in Langmuir-Blodgett films / Chudinova G., Pokrovskaya O., Barachevsky V. // Thin Solid Films. Elsevier Science S.A. – 1997. - Vol. 293, № 1–2. – P. 285–290.

УДК 544.527.22

Кузнецов И.О., Глебездина У.С., Назарова А.О., Митянов В.С., Кутасевич А.В., Райтман О.А.

Влияние среды на спектрофотометрические характеристики комплексов спирособъединений

Кузнецов Илья Олегович – аспирант; кафедра физической химии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9; e-mail: kuznetsov.i.o@muctr.ru

Глебездина Ульяна Сергеевна – студент; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9;

Назарова Ангелина Олеговна – студент; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9

Митянов Виталий Сергеевич – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Кутасевич Антон Викторович – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Райтман Олег Аркадьевич – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.;

*В работе методом спектрофотометрии исследовано комплексообразование спиронафтоксазина (MV1906) и спиропирана (MV1869) с катионами Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Показано, что в присутствии кислорода воздуха соединения подвержены окислению, что снижает интенсивность окраски и стабильность комплексов. В инертной среде интенсивность спектров выше, они становятся устойчивее, что свидетельствует о взаимодействии спирособъединений с металлами и отсутствии окисления.**Ключевые слова:* спиропираны, спиронафтоксазины, комплексообразование, хемосенсор.**Influence of the environment on the spectrophotometric characteristics of spirocompound complexes**

Kuznetsov I.O., Glebezdina U.S., Nazarova A.O., Mitianov V.S., Kutasevich A.V., Raitman O.A.

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

*In this work, the complexation of spironaphthoxazine (MV1906) and spiropyran (MV1869) with cations Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} was studied by spectrophotometry. It was shown that in the presence of oxygen, the compounds are subject to oxidation, which reduces the intensity of color and stability of the complexes. In an inert environment, the intensity of the spectra is higher, they become more stable, which indicates the interaction of spiro compounds with metals and the absence of oxidation.**Keywords:* spiropyrans, spironaphthoxazines, complexation, chemosensor.**Введение**

Хемосенсоры представляют собой устройства, реагирующие на определённые характеристики окружающей среды и преобразующие их в регистрируемый сигнал – электрический, оптический или иной. Такие системы находят применение в медицине, токсикологии, экологическом мониторинге и при утилизации промышленных отходов. Особый интерес вызывают молекулярные сенсоры, создаваемые комбинацией методов органической, физической, супрамолекулярной химии, что открывает возможности для регулирования их селективности и чувствительности.

Принцип действия оптических молекулярных сенсоров основан на способности органических соединений изменять спектральные характеристики при взаимодействии с ионами. Для эффективной реализации систем обнаружения необходимо учитывать такие параметры, как избирательность реакции, время отклика и чувствительность датчика. Важным показателем является низкий порог обнаружения, позволяющий определять даже следовые количества вещества.

Наибольшее распространение получили флуоресцентные и электрохимические хемосенсоры, обладающие высокой чувствительностью и надёжностью. Существенным фактором в их создании является подбор структур лигандов, способных стабилизировать

катионы и предотвращать их взаимодействие с посторонними ионами [1].

Детекция катионов металлов представляет собой актуальную задачу в химии, биологии, клинической биохимии и экологии. Наиболее перспективным подходом является разработка оптических сенсоров, поскольку взаимодействие органических лигандов с металлами зачастую сопровождается изменением цвета и/или возникновением (или тушением) флуоресценции. В этой связи особый интерес представляют фотохромные спирособъединения – спиронафтоксазины и спиропираны, обладающие чувствительностью к ультрафиолету, а также сольватохромными, ацидохромными и хемосенсорными свойствами. Взаимодействие с катионами металлов вызывают структурные перестройки этих соединений и приводит к изменению их физико-химических характеристик [2]. В то же время, следует учитывать влияние внешних условий на процессы комплексообразования. В системах, находящихся на открытом воздухе, возможны окислительные процессы, связанные как с присутствием кислорода, так и с особыми свойствами катионов металлов, некоторые из которых обладают окислительной активностью. В частности, ионы переходных металлов могут окислять спиропираны и спиро-

нафтоксазины, что отражается на стабильности образующихся комплексов и на их спектральных характеристиках. Таким образом, сравнение поведения соединений в атмосферных и инертных условиях позволяет выявить факторы, влияющие на механизм и эффективность комплексообразования.

Цель работы – сравнение характеристик комплексов 1-гексадецил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазина (**MV1906**) (рис. 1) и 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо[f]хромен-3,2'-индолина] (**MV1869**) (рис. 2) с катионами металлов посредством спектрофотометрии, а также оценка влияния внешних условий (атмосферных и инертных) на стабильность комплексообразования.

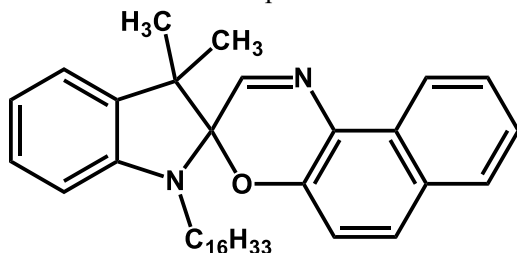


Рис. 1. 1-гексадецил-3,3-диметилспиро[индолин-2,3'-нафто[2,1-b][1,4]оксазин

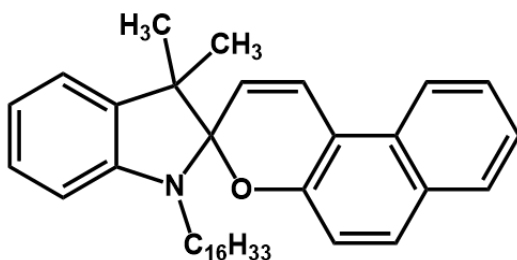


Рис. 2. 1'-гексадецил-3',3'-диметилспиро[бензо[f]хромен-3,2'-индолин]

Материалы и методы

Спектрофотометрические измерения проводили на приборе Agilent Cary 3500 UV-Vis (200 – 800 нм) в

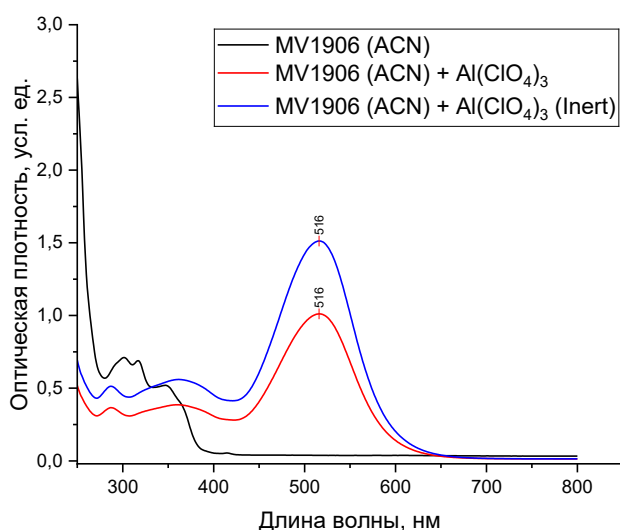


Рис. 3. Электронный спектр поглощения **MV1906** с Al^{3+}

кварцевых кюветах 1x1 см. Использовали растворы **MV1906** и **MV1869** в ацетонитриле ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и растворы солей $Al(ClO_4)_3 \cdot 6H_2O$; $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $Fe(ClO_4)_3 \cdot H_2O$ в ацетонитриле ($1 \cdot 10^{-2}$ М) в соотношении 1:100, соответственно. Для исключения воздействия кислорода эксперименты проводили в атмосфере аргона (марка 6.0). Применялись герметичные кюветы и флаконы с винтовыми крышками и септой PTFE. Растворы солей вводили через микрошприц. Продувка аргоновым газом обеспечивала полное удаление воздуха. Кюветы после герметизации использовали для спектрофотометрических измерений.

Обсуждение результатов

Комплексообразование **MV1906** с катионами металлов сопровождается заметными изменениями спектральных характеристик и окраски растворов. Взаимодействие этого спироафтоксазина с Al^{3+} и Fe^{3+} (рис. 3, 4) приводит к окрашиванию растворов в интенсивный розовый. В условиях атмосферного воздуха спектры обоих комплексов характеризуются максимумом поглощения при 516 нм. При проведении экспериментов в инертной среде интенсивность полосы возрастает, что связано с отсутствием окислительного влияния кислорода и указывает на более стабильное образование комплексов.

Взаимодействие **MV1906** с Cu^{2+} (рис. 5) приводит к жёлто-зелёному окрашиванию, которое со временем слегка усиливается. В обычных условиях комплекс не проявляет свечения, однако при облучении УФ-светом наблюдается яркая флуоресценция. На воздухе спектр характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом около 459 нм. В инертной среде появляется дополнительный пик при 516 нм, аналогичный спектрам комплексов с Al^{3+} и Fe^{3+} , что подтверждает возможность формирования «стандартного» для **MV1906** типа комплекса в отсутствие кислорода.

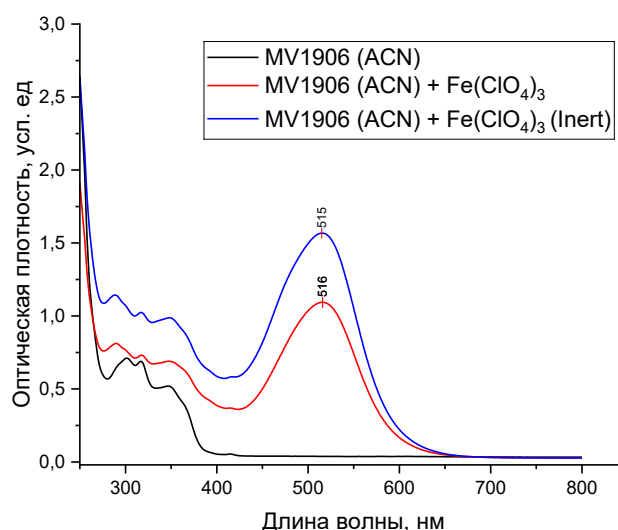
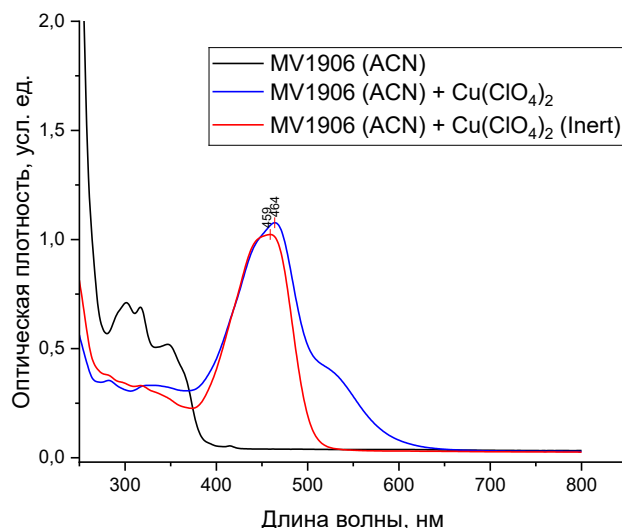
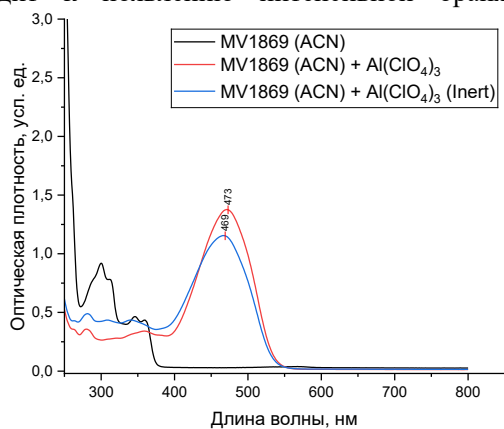
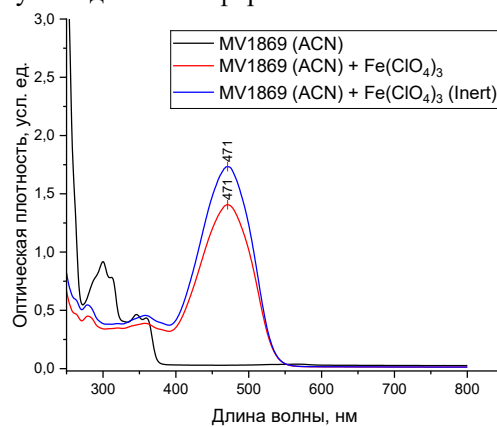
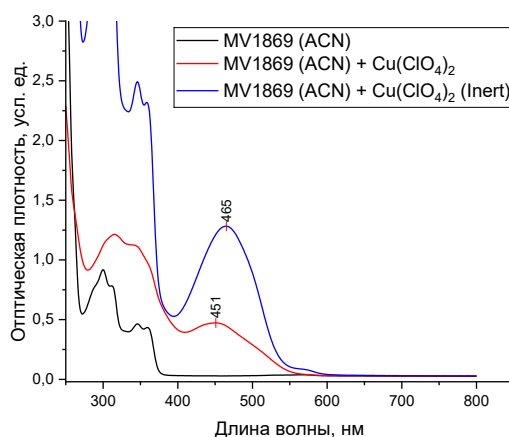


Рис. 4. Электронный спектр поглощения **MV1906** с Fe^{3+}

Рис. 5. Электронный спектр поглощения MV1906 с Cu^{2+}

Комплексообразование **MV1869** с Al^{3+} (рис. 6) сопровождается появлением яркой оранжевой окраски. В условиях инертной среды существенных изменений в электронном спектре поглощения не наблюдается: максимум остаётся при 473 нм. Для комплекса с Fe^{3+} (рис. 7) также характерна оранжевая окраска, но в атмосфере инертного газа наблюдается заметное усиление интенсивности полосы поглощения при 471 нм, что связано с отсутствием окислительного влияния кислорода. Взаимодействие **MV1869** с Cu^{2+} (рис. 8) приводит к появлению интенсивной оранжевой

окраски, которая постепенно переходит в желтую. В атмосфере воздуха спектр характеризуется максимумом при 451 нм. В инертной среде наблюдается смещение максимума в область 465 нм, что соответствует значениям, характерным для комплексов **MV1869** с Al^{3+} и Fe^{3+} . Однако, в отличие от них, для системы с Cu^{2+} полосы комплекса и окисленной формы соединения располагаются близко друг к другу и частично перекрываются. В результате регистрируется единый спектральный максимум, представляющий собой сумму вкладов обеих форм.

Рис. 6. Электронный спектр поглощения MV1869 с Al^{3+} Рис. 7. Электронный спектр поглощения MV1869 с Fe^{3+} Рис. 8. Электронный спектр поглощения MV1869 с Cu^{2+}

Заключение

Таким образом, спектрофотометрические исследования показали, что характер комплексообразования спиросоединений зависит как от природы катиона металла, так и от условий среды. Для MV1906 в инертной атмосфере формируются «стандартные» комплексы с максимумом при 516 нм, тогда как в присутствии Cu^{2+} и на воздухе проявляется выраженная склонность к окислению и дополнительная флуоресценция. Для MV1869 комплексы с Al^{3+} и Fe^{3+} характеризуются близкими спектральными параметрами (471–473 нм), причём заметные различия между воздухом и инертной средой выявлены только для Fe^{3+} . В случае Cu^{2+} наблюдается наложение полос комплекса и окисленной формы, что указывает на важную роль меди(II) в инициировании окислительных процессов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект FSSM-2023-0003).

Список литературы

1. Дубоносов А.Д., Цуканов А.В., Толпыгин И.Е., Брень В.А., Минкин В.И., Органические молекулярные хемосенсоры // Вестник южного научного центра. 2013. - С. 70-83.
2. Минкин В. И. Фотоконтролируемые молекулярные переключатели на основе бистабильных спироциклических органических и координационных соединений // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – №. 1. – С. 1-26.

УДК 547.816.8

Гарин С.П., Кутасевич А.В., Митянов В.С., Райтман О.А.

Ацидохромные системы на основе кумаринового производного дифильного спиропирана

Гарин Степан Павлович – студент группы МЕН-21; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9; garin_stepan@mail.ru.

Кутасевич Антон Викторович – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Митянов Виталий Сергеевич – к.х.н., кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9.

Райтман Олег Аркадьевич – к.х.н., заведующий кафедрой физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, 9;

В статье рассмотрены результаты исследования ацидохромных свойств дифильного спиропирана на основе кумарина. Методами UV-Vis спектрофотометрии была найдена точка эквивалентности и получены характеристики протонирования спиропирана в растворе, а также исследовано его поведение в ленгмюровских монослоях. Установлена способность системы переключаться между закрытой, открытой и протонированной формами под действием ультрафиолета, кислот и щелочей. Кроме того, установлено, что при протонировании происходит изменение площади молекулы занимаемой в монослое. Результаты открывают широкие перспективы использования данного соединения для разработки pH-чувствительных сенсоров для биомедицины, а также для создания смарт-материалов.

Ключевые слова: спиропиран, ацидохромизм, pH-сенсор, фотохромизм.

Acidochromic Systems Based on a Coumarin-Derived Amphiphilic Spiropyran

Garin S.P., Kutasevich A.V., Mitianov V.S., Raitman O.A.

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

The article discusses the results of a study of the acidochromic properties of amphiphilic spiropyran based on coumarin. Using UV-Vis spectrophotometry, the equivalence point was found and the protonation characteristics of spiropyran in solution were obtained, as well its behavior in Langmuir monolayers was studied. The system's ability to switch between closed, open and protonated forms under the influence of ultraviolet light, acids and alkalis has been established. In addition, it has been established that protonation causes a change in the area of the molecule occupied in the monolayer. The results open up broad prospects for using this compound to develop pH-sensitive sensors for biomedicine, as well as to create smart materials.

Key words: spiropyran, acidochromism, pH-sensor, photochromism, physical chemistry.

Введение

Спирособъединения представляют собой перспективный класс органических веществ, которые могут обратимо менять цвет, химические и фотоэлектрические свойства при воздействии на них электромагнитными импульсами. Многообещающими представителями этого класса являются спиропираны и спиронафтоксаины, так как эти соединения и их производные находят широкое применение при создании наноразмерных систем [1], разработке динамических материалов, в медицинской химии [2–4] и т.д. Спиропираны могут обратимо переходить из закрытой спироформы в открытую мероцианиновую пол действием УФ-света, что обуславливает их фотохромные свойства. Кроме того, некоторые спиропираны обладают сольвато- и ацидохромизмом. В связи с этим основной целью настоящей работы было исследование ацидохромных свойств спиропирана на основе кумарина.

Экспериментальная часть

Спиропиран 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-f] хромен] (соединение 1) (рис. 1) синтезирован на кафедре химической технологии тонкого органического синтеза и химии красителей научной группой под руководством к.х.н Митянова В.С.

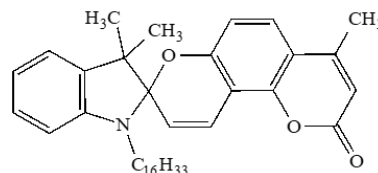


Рисунок 1. Структурная формула соединения 1.

Растворители: ацетонитрил (CH₃CN) – «Компонент-Реактив», ацетонитрил особо чистый, СТП ТУ COMP 3-041-06, M = 41,05 г/моль; ацетон (C₃H₆O) – «Компонент-Реактив», ацетон особо чистый, СТП ТУ КОМП 2-001 06, M = 58 г/моль; этиловый спирт (EtOH) – «Chemical Point UG», CAS: 10288 08-1, хлороформ (CHCl₃) – «Компонент – Реактив», особо чистый, СТП ТУ COMP 30480-06, M_r = 119,8 г/моль.

Соляная кислота (HCl) – «Компонент-Реактив», ОСЧ, M_r = 36,5 г/моль

Оптоволочный спектрометр с ультрафиолетовым светорассеянием AvaSpec-ULS2048-EVO-RS (в комплекте с ПО для подключения к ПК); источник света для флуоресцентных спектрометров Avalight-hpled-385; ксеноновый импульсный источник света - Avalight Xe HP; двухлучевой спектрофотометр Jasco V-730; кварцевые кюветы с крышкой 10 мм, дозатор пипеточный Thermo 0,1-1 мл.

Ванна Ленгмюра-Блуджетт Kibron Inc. (Kibron, Финляндия). Управление комплексом и обработка экспериментальных данных осуществлялись с помощью программного обеспечения FilmWareX 4.0. Субфаза – деионизованная вода с удельным сопротивлением 0,1 МОм·см.

Обсуждение результатов

В отсутствие ультрафиолетового света спиропиран **1** находится в закрытой форме (растворитель ацетонитрил), о чём свидетельствует отсутствие полос поглощения в видимой области спектра (рис.2, спектр 1). Добавление к раствору HCl (водный раствор) приводит к появлению окраски, обусловленной образованием протонированной формы соединения (рис.2, спектр 2). Очевидно, что введение протона в раствор фотохрома приводит к появлению полосы поглощения, не характерной для полосы поглощения его мероцианиновой формы.

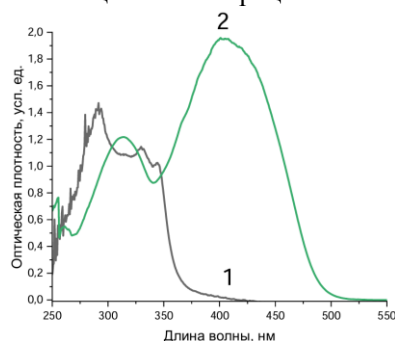


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения раствора спиропирана MV1872 в ацетонитриле. Кривая 1 – спектр поглощения спиро-формы, кривая 2 – спектр поглощения протонированной формы ($\lambda_{\max} = 404$ нм).

Важной характеристикой сенсора является время отклика системы на внешнее воздействие. Для изучения кинетических характеристик реакции протонирования к раствору спиропирана в ацетонитриле добавляли эквивалентное количество HCl и записывали спектры поглощения в диапазоне 200-800 нм. На основании изучения изменения интенсивности максимума поглощения протонированной формы во времени были определены константа скорости реакции протонирования и время полупревращения, которые составили $3,156 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и 6,1 с соответственно.

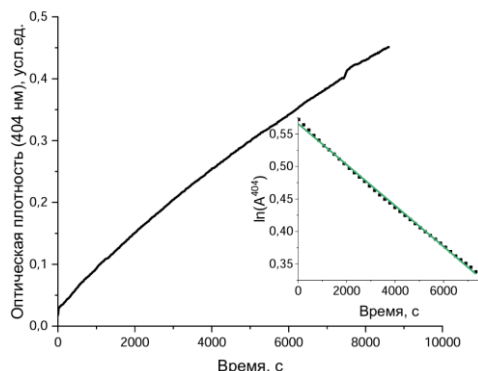


Рисунок 3. Кинетика протонирования соединения **1** ($C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) в ацетонитриле в области 404 нм после добавления 1 эквивалента HCl. Вставка: кинетическая обработка для реакции первого порядка.

Обратный переход в спиро-форму, сопровождающийся высвобождением H^+ , может быть инициирован связыванием его ионом OH^- . При добавлении в раствор водного раствора щелочи интенсивность поглощения протонированной формы существенно снижается, что свидетельствует о разрушении комплекса и его переходе в спиро-форму (рис. 4).

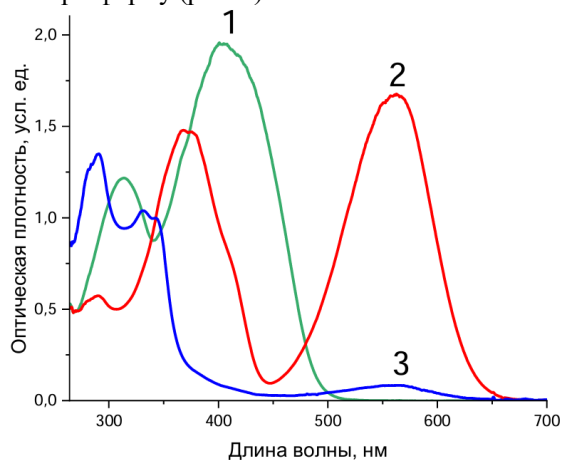


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения спиропирана MV1901 в ацетонитриле ($C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Кривая 1 – спектр поглощения протонированной формы, кривые 2, 3 – спектр поглощения сразу после добавления щелочи и спустя время.

Для изучения чувствительности спиропирана по отношению к катиону H^+ было проведено спектрофотометрическое титрование раствора, содержащего $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ спиропирана, растворами H^+ от 0,1 экв до 2 экв (рис. 5). Анализ данных спектрофотометрического титрования показал, что спиропиран протонируется в соотношении 1:1, при дальнейшем добавлении кислоты электронные спектры поглощения существенно не изменяются.

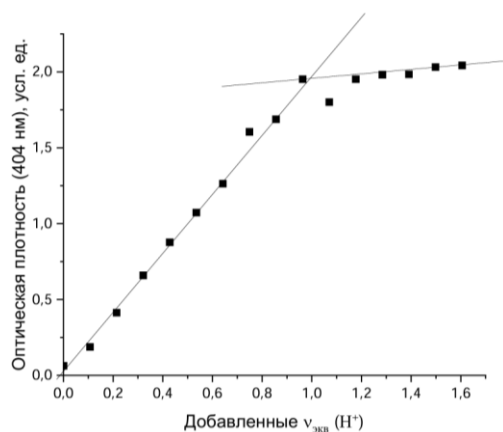


Рисунок 5. Электронные спектры поглощения в области 404 нм спектрофотометрического титрования MV1901 ионом H^+ от 0 до 2 экв.

Исследуемый спиропиран не растворяется в воде, что позволяет формировать из молекул этого соединения монослой на поверхности вода/воздух и исследовать их свойства. Соединение **1** образует истинный ленгмюровский монослой на водной субфазе, что позволяет изучить поведение этого фотохрома с помощью метода монослоев Ленгмюра (рис. 6). Анализ

изотерм сжатия показывает, что площадь, предоставляемая одной молекуле в протонированной форме, больше площади необлученной молекулы и меньше площади облученной молекулы. Очевидно, такое поведение может быть связано с тем, что при протонировании молекула спиропирана претерпевает разрыв связи $C_{\text{спиро}}-O$, однако, в отличие от мероцианиновой формы планаризации структуры не происходит. Переход спиропирана в протонированную форму также подтверждается тем, что в процессе сжатия в спектре монослоя появляется и растет полоса поглощения в области 410 нм.

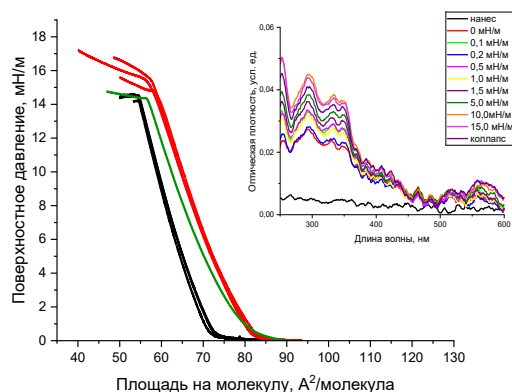


Рисунок 6. Изотермы сжатия монослоя соединения **1** на водной субфазе в темное (черные изотермы), на водной субфазу при облучении УФ-светом (красные изотермы), на субфазе, содержащей HCl, в темноте.

Вставка: электронные спектры поглощения в процессе сжатия спиропирана на субфазе, содержащей HCl.

Закключение

Таким образом, в ходе исследований показана обратимость переходов между закрытой, протонированной и мероцианиновой формами 1-гексадецил-3,3,4'-триметил-2'H-спиро[индолин-2,8'-пирано[2,3-f] хромона]. Полученные результаты открывают широкие перспективы применения спиро соединений данного класса в качестве рабочих элементов pH-чувствительных сенсорных устройств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (проект № FSSM-2023-0003)

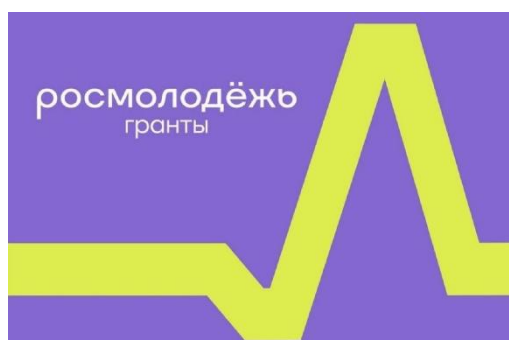
Список литературы

1. Козленко А. С. и др. Спиропираны: мир молекул в движении // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2021. – Т. 57. – №. 10. – С. 984-989.
2. Топчиев Д. А. Фотохромизм спиропиранов в полимерных средах. Некоторые особенности и возможности регулирования спектрально-кинетических характеристик. Обзор // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 1990. – Т. 32. – №. 12. – С. 2243-2265.
3. Nahain A.-A. et al. Photoresponsive Fluorescent Reduced Graphene Oxide by Spiropyran Conjugated Hyaluronic Acid for in Vivo Imaging and Target Delivery // *Biomacromolecules*. 2013. Vol. 14, № 11. P. 4082–4090.
4. He X. Reversible spiropyran-based chemosensor with pH-switches and application

**Российский химико-техно-
логический университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодёжи
(Росмолодёжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 7 (292)

Компьютерная верстка: Верховосова А.И.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9