

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 6

Москва
2019

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII,
У78 № 6 (216). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019. – 107 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2019», XXXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2019», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Химическая технология полимерных материалов

Абунаева Л.З.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА НАГРУЗОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ..... 6

Акимов К.В., Костромина Н.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЯЧЕКАНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА 9

Быковская А.А., Нгуен Ван Туан, Бредов Н.С.

АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЛКОКСИСИЛАНОВ РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ 12

Воробьева В. В., Кузмич А. А., Сарычев И. А., Сиротин И. С.

СИНТЕЗ БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ 3,3' – ДИХЛОР – 4,4' – ДИАМИНО-ДИФЕНИЛМЕТАНА (КУАМИНА) И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ 15

Гарнова А.В, Машкова С.С., Костромина Н.В.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕКСТОЛИТА НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ..... 18

Зеленская А.Д., Алексеенко А.В., Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Павлов А.В.

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ 21

Ижа Д. Г., Полунин С.В., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Краснов А.П.

ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА..... 24

Капитонов Д.Д., Апанович Н.А., Зеленская А.Д., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХОДЕ СИНТЕЗА ОЛИГОЭФИРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ..... 27

Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Жданов И.А., Сулягина А.К., Нахаева А.В.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА 30

Клычкова О.О.

ВЛИЯНИЕ ТИПА МЕМБРАНЫ НА НАГРУЗОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ..... 33

Коленченко А.А., Панфилова Д.В., Масленникова В.В., Колпинская Н.А.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО АРИЛОКСИФОСФАЗЕНА..... 36

Колобкова К. Б.

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ 39**

Колпинская Н.А., Юдаев П.А., Чистяков Е.М.

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГЕЛЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА..... 42

Кузнецова И.О., Гребенева Т.А., Баторова Ю.А., Василенко О.А., Савельев А.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ..... 45**

Кулиев К.Д., Шерышев М.А., Синюков Д.О.

СИСТЕМА ОХЛАЖДЕНИЯ В ПРЕСС-ФОРМЕ..... 48

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Дворцева А.М., Аристов В.М.

**МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТНОГО ШЛЕМА ПРИ УДАРНОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ..... 50**

Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю.

**ПОДБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ АКТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
СПОСОБНОСТИ К НАБУХАНИЮ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ 53**

Лобова Ю.В., Лось Н.С., Кириллов В.Е., Зьонг Тьен Нгуен, Биличенко Ю.В.

**МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ НА
ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА..... 56**

Малаховский С.С., Хлаинг Зо У, Репина А.А., Костромина Н.В.

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО
ОЛИГОМЕРА, УСТОЙЧИВЫЕ К ПОВЫШЕННЫМ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ..... 59**

Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С.

УГЛЕПЛАСТИКИ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ: ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ..... 62

Морозова Т.В., Дворцева А.М., Куприянова Е.В., Осипчик В.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН РУСАР-С В
СРЕДСТВАХ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ БРОНЕЗАЩИТЫ 65**

Мусина А.Р., Тихонов Н.Н., Кассин А.С., Пессяникова Е.Д.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ
РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА..... 68**

Нгуен Ван Туан, Быковская А.А., Бредов Н.С.

**ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ γ -АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА
В ЭТАНОЛЕ 70**

Оганян М.Г., Шибаета П.А., Мелкумян Е.А., Биличенко Ю.В.

**ИЗУЧЕНИЕ СШИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ,
СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ 73**

Оттова П.О., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Федякова Н.В.

АНТИСТАТИЧЕСКОЕ ИНДУСТРИАЛЬНОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ..... 76

Редькина А.А., Яковлева К.А., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Аристов В.М.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ АБС СОПОЛИМЕРОВ..... 79

Севаева Г.С., Андреев А.Н., Олихова Ю.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ФРАКЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ..... 82

Синюков Д.О., Кулиев К.Д., Шерышев М.А., Николаева Н.Ю.

ФОРМООБРАЗУЮЩИЕ ДЕТАЛИ ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, СПОСОБЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ..... 85

Скирко П.В., Макаров А.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Ко Зо Аунг

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМАХ 88

Фатеенкова К.А., Радзинский С.А., Кравченко Т.П., Корягина П.С., Яковлева К.А.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ АБРАЗИВОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА 91

Харитонов В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Ивановская Е.В., Мендруль В.В., Дятлов В.А., Лусс А.Л.

ИНТЕРМЕДИАТЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИЦИАНАКРИЛАТОВ 94

Хлаинг Зо У, Злобина А.В., Костромина Н.В., Осипчик В.С.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ЭД-20 И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ 97

Чан Зан Нам, Мисюрина К.В., Костромина Н.В.

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭД-20 НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА..... 100

Чуканов П.А.

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТА НАТРИЯ В КИСЛЫХ СРЕДАХ..... 103

УДК 621.311, 544.6

Абунаева Л.З.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА НАГРУЗОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

Абунаева Лилия Захаровна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: abunaeva_lily@mail.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе проводится исследование влияния типа электродного материала на нагрузочные характеристики мембранно-электродного блока для определения оптимальной конфигурации опытной батареи и снижения экономических затрат на ее изготовление. Установлено, что для разработанного экспериментального образца ванадиевой проточной редокс-батареи для электролита состава 1M V в 4 M H₂SO₄ достаточно использовать два слоя углеродной бумаги в качестве электродов вместо считающихся оптимальными трех за счет уменьшения внутреннего сопротивления и связанных с ним потерь. В статье приводится строение экспериментального образца мембранно-электродного блока и алгоритм испытания ванадиевых проточных редокс-батарей; по результатам проведенных экспериментов оценены характеристики мембранно-электродных блоков, содержащих в качестве электродов по три, два и одному слою углеродной бумаги Sigracet 39 AA без предварительной обработки.

Ключевые слова: проточная редокс-батарея, электродный материал, углеродная бумага, нагрузочные характеристики, энергетическая эффективность.

INFLUENCE OF THE TYPE OF ELECTRODE MATERIAL ON THE LOAD PARAMETERS OF MEMBRANE-ELECTRODE UNIT OF REDOX FLOW BATTERY

Abunaeva L.Z.
D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

We study the influence of the type of electrode material on load parameters of a membrane-electrode unit of redox flow batteries for determination the optimal configuration of an experimental battery and reducing economic costs of its manufacturing. It has been established that for the developed experimental sample of vanadium redox flow battery for an electrolyte of 1M V in 4 M H₂SO₄, it is sufficient to use two layers of carbon paper as electrodes instead of three that are considered optimal due to a decrease in internal resistance and associated losses. The article provides the structure of the experimental sample of the membrane-electrode unit and the algorithm for testing vanadium redox flow batteries; according to the results of the experiments, the characteristics of membrane-electrode blocks containing three, two, and one layer of Sigracet 39 AA carbon paper as electrodes without preliminary processing were evaluated.

Keywords: redox flow battery, electrode material, carbon paper, load characteristics, energy efficiency.

Проточные редокс-батареи являются наиболее перспективными крупномасштабными системами накопления и хранения энергии для использования в развивающейся энергосистеме возобновляемых природных ресурсов. Их основными преимуществами является возможность выгодного длительного стационарного хранения электрической энергии за счет преобразования ее в химическую, а также гибкость конструкции, продолжительность службы и стабильность работы при пиковых нагрузках. Факторами, ограничивающими широкое распространение и внедрение систем, являются дороговизна их изготовления и низкая плотность выходного тока, что, в свою очередь, ставит задачу поисков различных способов их усовершенствования, включающими изменение конструкции и варьирование материалов деталей мембранно-электродных блоков.

Одними из основных конструктивных элементов, наиболее сильно влияющими на

характеристики ячейки и стоимость ее изготовления, являются электроды. На поверхности происходит процесс взаимодействия редокс-пар, скорость протекания которого обусловлена физико-химическими и электрохимическими свойствами электродного материала: химической стабильностью в среде электролита, смачиваемостью, общей эффективной площадью, количеством активных центров для протекания реакций, электрохимической стабильностью, электронной проводимостью [1]. В настоящее время лучшими свойствами, отвечающими необходимым требованиям, обладают углеродные бумаги, поэтому в исследуемых экспериментальных образцах оценивается влияние именно этого материала.

В качестве объекта исследования выступает образец ванадиевой проточной редокс-батареи, принцип работы которой основан на возможности ванадия существовать в четырех степенях окисления: +2, +3, +4 и +5. Экспериментальные

сборки содержали в качестве электродов углеродную бумагу Sigracet SGL 39 AA, по три, два и одному слою с каждой стороны ячейки. Активная площадь электродов составляла 4 см^2 , предварительная модификация материала не проводилась. Подробная схема сборки экспериментального образца мембранно-электродного блока с тремя слоями электродного материала представлена на рисунке 1.

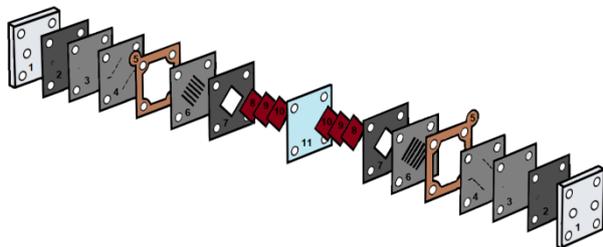


Рис.1. Строение мембранно-электродного блока экспериментального образца ванадиевой проточной редокс- батареи: (1) – дюралевые концевые пластины; (2) – тонкие уплотняющие прокладки из материала Viton; (3)(4)(6) – биполярные пластины из материала Графлекс с вырезанными проточными полями типа «лабиринт»; (5) – медные контакты; (7) – толстые прокладки из материала Viton; (8)(9)(10) – электроды; (11) – протонообменная мембрана из материала Nafion N117

Измерения проводились на электролите состава 1 М в 4 М H_2SO_4 (получается приготовлением из трехводного сульфата ванадила $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) при комнатной температуре при помощи потенциостата-гальваностата Elins P-150X (процедуры алгоритма 2-8) и потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT302 с дополнительным модулем FRA2 для измерения импеданса. Подача электролитов осуществляется мембранными насосами со скоростью 60 мл/мин, оптимальной при использовании проточного поля типа «лабиринт». Алгоритм включал следующие процедуры:

- 1) измерение внутреннего сопротивления ячейки на рабочем электролите при начальной частоте 50 – 100 Гц и конечной частоте 1 кГц (AUTOLAB PGSTAT302);
- 2) двухстадийный электролиз раствора сульфата ванадила (зарядка до степени заряда батареи 100%);
- 3) измерение потенциала разомкнутой цепи при степени заряда батареи 100%;
- 4) измерение вольтамперной характеристики при степени заряда батареи 100%;
- 5) разряд до степени заряда батареи 50%;
- 6) измерение потенциала разомкнутой цепи при степени заряда батареи 50%;
- 7) измерение вольтамперной характеристики при степени заряда батареи 50%;
- 8) проведение многократного циклирования в широком диапазоне потенциала 1700 мВ – 800 мВ;
- 9) обработка и анализ первичных данных.

Интерес для анализа представляют вольтамперные характеристики, по которым можно качественно оценить работу ячейки и рассчитать ее мощность. На рисунке 2(а,б) показаны зависимости вольтамперных характеристик при степени зарядки батареи 100% и степени зарядки батареи 50% для ячеек с разным количеством слоев электродного материала.

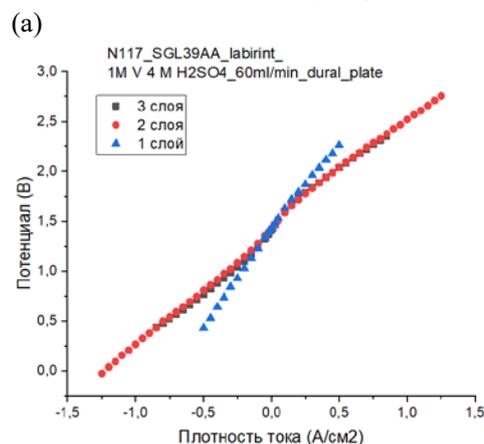
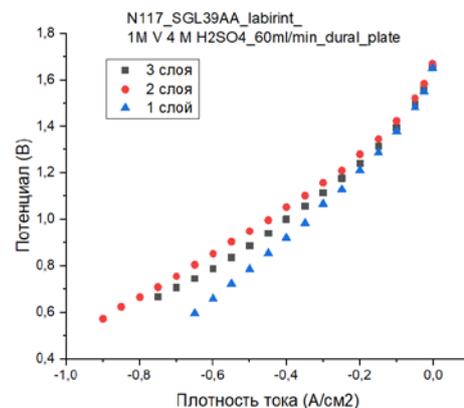


Рис. 2. Вольтамперная характеристика для ячеек с разным количеством слоев электродного материала: (а) при степени заряда батареи 100%; (б) при степени заряда батареи 50%. После измерения каждой точки ячейка дозаряжалась потенциостатически 1700 мВ до тока кроссовера

На рисунке 2 (а, б) видно, что кривые для ячеек с тремя и двумя слоями электродного материала практически совпадают, а их наклон значительно меньше в сравнении с наклоном кривой для ячейки с одним электродом, что говорит о меньшем внутреннем сопротивлении и меньших соответствующих потерях. Анализируемый участок зависимости подчиняется закону Ома (участок омических потерь).

На рисунке 3 (а, б) приведены мощностные характеристики опытных образцов при степени заряда 100% и степени заряда 50%, полученные из вольтамперных зависимостей.

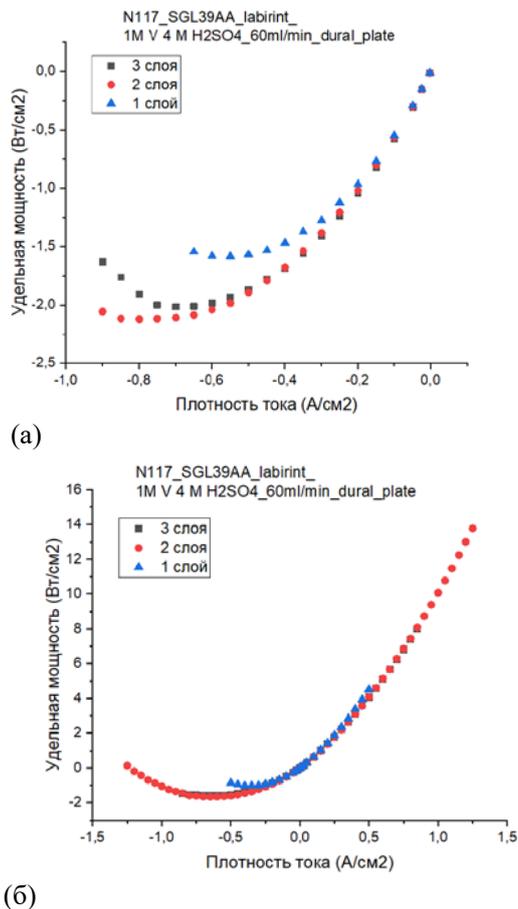


Рис. 3. Мощностная характеристика для ячеек с разным количеством слоев электродного материала: (а) при степени заряда батареи 100%; (б) при степени заряда батареи 50%. После измерения каждой точки ячейка дозаряджалась потенциостатически 1700 мВ до тока кроссовера

На рисунке 3 (а) прослеживается смещение максимума мощности, напрямую связанное с количеством слоев электродного материала в ячейке, при этом величины для ячеек с тремя и двумя электродами практически совпадают. На рисунке 3 (б) можно отметить полное совпадение кривых для ячеек с двумя и тремя слоями электродного материала. Эти показатели демонстрируют возможность использования двух электродов в ячейках данной конструкции вместо рекомендуемых трех.

Необходимой характеристикой батареи помимо мощности является общий КПД установки или энергетическая эффективность, определяемая помимо эффективностей по разряду и напряжению

при проведении процедуры многократного циклирования. Результат расчета общего КПД по результатам циклирования в пределах 1700 мВ – 800 мВ для всех экспериментальных образцов представлен на рисунке 4.

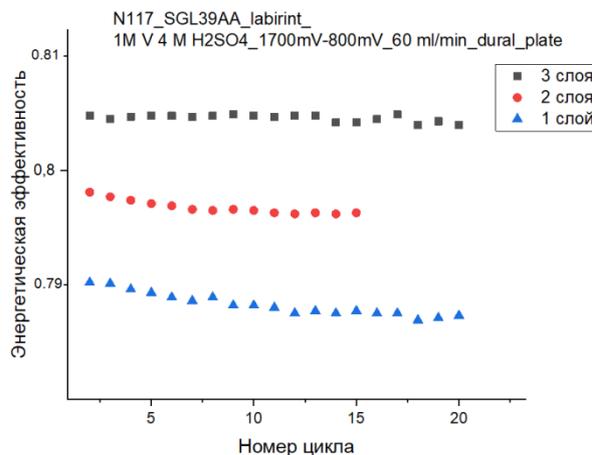


Рис. 4. Энергетическая эффективность ячеек с разным количеством слоев электродного материала в зависимости от цикла разряда/заряда для состава 1 М V 4 М H₂SO₄ в относительных единицах. Ток при заряде/разряде 75 мА/см²

На рисунке 4 видно, что ячейка с тремя электродами немного превосходит ячейку с двумя электродами, но в целом разброс значений меньше пяти процентов. При этом энергетическая эффективность образцов составляет около 80%.

В результате проведенных экспериментов определено, что для представленной конструкции мембранно-электродного блока ванадиевой проточной редокс-батареи достаточно использовать два слоя электродного материала, что позволяет снизить экономические затраты на его изготовление. Перспективным направлением развития исследования является изучение влияния на общую эффективность установок различных способов модификации электродных материалов.

Список литературы

1. Kim, K. J., Park, M. S., Kim, Y. J., Kim, J. H., Dou, S. X., Skyllas-Kazacos, M. (2015). A technology review of electrodes and reaction mechanisms in vanadium redox flow batteries// Journal of Materials Chemistry A. 2015.3 (33).16913–16933.

УДК 621.74

Акимов К.В., Костромина Н.В.

ПРИМЕНЕНИЕ ГОРЯЧЕКАНАЛЬНЫХ СИСТЕМ ЛИТЬЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Акимов Кирилл Владимирович, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: kir.akimov2013@yandex.ru;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nkostromina@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

В статье рассмотрена эффективная технология производства электроизолирующих изделий из полипропилена за счет применения пресс-форм с горячеканальными системами литья. В работе проанализирована существующая технология производства изделия на пресс-формах с холодноканальными системами впрыска полимерного материала. Показаны недостатки данного производства и преимущества литья на пресс-формах с горячеканальными системами впрыска.

Ключевые слова: полипропилен, пресс-формы, методы переработки, литьё, горячеканальные системы впрыска.

APPLICATION OF HOT DUCTING CASTING SYSTEMS IN POLYPROPYLENE PROCESSING

Akimov K.V., Kostromina N.V.

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

The article describes an efficient production technology for electrically insulating products made of polypropylene through the use of molds with hot runner casting systems. The paper analyzes the existing technology for the production of products on molds with cold-channel injection systems of polymeric material. The drawbacks of this production and the advantages of casting on the molds with hot runner injection systems are shown.

Keywords: polypropylene, molds, processing methods, casting, hot runner injection systems.

С 50-х и до 90-х годов двадцатого века были разработаны различные варианты железобетонных шпал и типов прикрепления рельса к железобетонной шпале. И в конце 90-х годов был разработан более прогрессивный способ прикрепления, за счет того, что в шпале организовывали пустоту (канал) для прохода и закрепления крепёжного (закладного) болта. Данный канал был необходим для прохода Т-образного болта, у которого резьбовая часть находилась снаружи шпалы. Головку болта опускали в канал, затем разворачивали, сверху укладывали металлическую подкладку и крепили рельс. На начальном этапе для формирования пустот использовали металлические – пустотообразователи и коробочки из деревянного шпона. Шпон в момент изготовления шпалы набирал влагу из бетона и деформировался, уменьшая размеры канала. Металлический элемент, образующий пустоту внутри железобетонной шпалы, был достаточно дорогостоящий, поскольку его отливали из алюминия. Металлическим пустотообразователем организовывался бетонный уступ для упора головки болта при затягивании гайки. Данный вариант формирования канала был неэффективен тем, что в случае применения большего усилия при завинчивании гайки, головкой болта срезало бетонный упор и данный узел и соответственно вся шпала приходили в негодность.

Принимая во внимание описанные выше недостатки отдельных компонентов скрепления, руководство Министерства путей сообщения (МПС) предложило специалистам ВНИИЖТ провести изыскательные работы по разработке более прогрессивных и надежных элементов для формирования пустотообразующего канала для прохода закладного болта. Взамен коробочки из шпона и металлического пустотообразователя было предложено несколько вариантов пластмассового (полипропиленового) вкладыша-пустотообразователя, которые можно было использовать для различных типов скреплений: КБ-65 и ЖБР в шпалах Ш1 и Ш3 с разными закладными шайбами – сферическими и седловидными. Полимерный вкладыш-пустотообразователь обеспечил точное расположение закладной шайбы, герметичность, электроизоляцию, чистоту внутри канала, надёжность узла в целом, длительный срок службы шпалы (рис. 1).

В настоящее время при производстве вкладыша пустотообразователя используется литьевые холодноканальные пресс-формы.

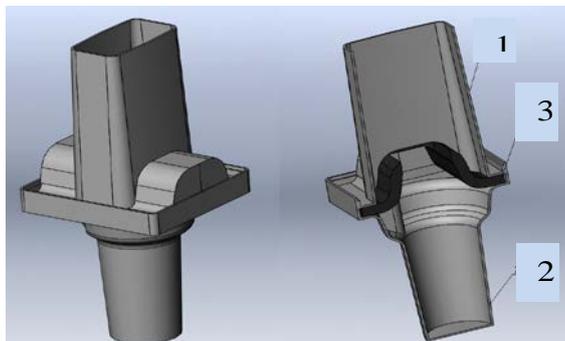


Рис. 1. Вкладыш-пустотообразователь электроизолирующий для железобетонных шпал: 1 – втулка, 2 – хвостовик, 3 – металлическая седловидная закладная шайба

Целью работы является разработка эффективной технологии производства электроизолирующего вкладыша-пустотообразователя из полипропилена за счет применения пресс форм с горячеканальными системами литья. Полипропилен обеспечивает необходимые требования, предъявляемые к электроизоляционному изделию [1-3].

Благодаря целому ряду технологических и экономических преимуществ горячеканальные системы (ГКС) получили широкое применение для литья пластмассовых деталей под давлением. Основная особенность технологии горячеканального литья заключается в том, что расплав полимера из термопластического автомата транспортируется в полость пресс-формы при заданной температуре, которая поддерживается в течение, как минимум, одного литьевого цикла. Рабочая температура расплава в каналах ГКС обеспечивается электрическими нагревателями, управляют заданными тепловыми параметрами контроллеры (регуляторы), принимающие информацию от специальных датчиков (термопар), расположенных в различных точках системы.

Если сравнивать с холодноканальными системами, в каналах которых полимерный материал затвердевает и выталкивается вместе с отформованным изделием, то в ГКС расплав постоянно находится в текучем состоянии и не образует литника (застывшего в канале пластика). Именно поэтому горячеканальную систему ещё называют «безлитниковой». Подогрев литниковых каналов позволяет транспортировать текучую массу к точкам впрыска практически независимо от его длины и сечения, что обеспечивает равномерное (и одновременное) заполнение всех полостей оснастки практически любой сложности, в том числе крупногабаритной и многогнездной. Применение безлитниковых систем даёт ряд преимуществ, недоступных при традиционном, холодном, литье:

- Они снижают себестоимость готового изделия и повышают рентабельность производства в целом.
- Сокращается длительность цикла из-за уменьшения времени охлаждения детали – не требуется ждать, когда застынет ещё и литник.
- Литник не нужно удалять из формы, отрезать от изделия, перерабатывать, хранить.

- Требуется меньшее количество материала, так как он не расходуется на литники. Соответственно, можно использовать менее производительную (по объёму впрыска, количеству приготовления расплава, давлению), не такую дорогую машину.

- Необходимо меньшее усилие на заправление пресс-формы (из-за меньшей площади соединяемых частей – плоскости разъёма).

- Не требуется дополнительное охлаждение литников.

- Нет существенных потерь давления. Оно может быть ниже как на впуске, так и при выдержке.

- Снижаются остаточные напряжения в изделии, уменьшается размер и количество утяжек.

- Возможно изготовление сложных деталей в габаритных, многоэтажных и многоместных формах.

- Значительно улучшается качество и эксплуатационные характеристики готового изделия – снижается и стабилизируется вес, увеличивается прочность. Можно уменьшить толщину стенок. Остаются лишь незначительные следы от питателя, так как нет необходимости отделять от детали застывшие отходы как при холодном литье.

У ГКС есть некоторые недостатки, которые, между тем, нивелируются при больших объёмах производства:

- Пресс-форма для горячеканального литья намного сложнее, чем для холодных каналов, и несколько дороже. Во-первых, из-за наличия термических элементов, технологичных систем контроля температуры, дополнительных деталей. Второе, применяются особые (по теплопроводности), стойкие материалы и специальные покрытия деталей. Третье, конструирование и производство литьевого блока должно быть очень точным, особенно это касается пресс-формы.

- Повышается энергопотребление (если не учитывать расходы на переработку литников традиционных систем).

- Требуется более тщательное и квалифицированное обслуживание элементов системы.

- При неполадках имеется опасность термического разложения материала.

- После остановки работы системы, для возобновления процесса необходимо некоторое время.

- Требуется фильтрация расплава, либо использование только первичного качественного сырья.

Среднестатистическая ГКС состоит из нескольких десятков деталей, но главными её элементами считается система сопел и коллектор. По коллектору полимерный расплав транспортируется в нужные зоны за плитой матрицы, а сопла обеспечивают впрыск текучего материала в полости пресс-формы.

Наружный обогрев производится открытым спиральным или цилиндрическим нагревателем, расположенным на литниковой втулке.

Цилиндрический обогреватель имеет закрытую конструкцию, где элемент посажен на корпус втулки, залит и закрыт сверху нержавеющей кожухом. Он меньше загрязняется, хорошо защищён от повреждений, равномерно распределяет тепло по соплу, корректно работает при температурах до 350⁰С (конструкционные пластики). Спиральный обогреватель предназначен для работы при температурах до 250 градусов (ПП). Он имеет открытую конструкцию, поэтому для предотвращения перегрева отдельных участков элемента намотка витков делается неравномерной, чтобы компенсировать теплопотери по краям втулки. Внутренний обогрев расплава в зоне впуска обеспечивается подачей и регулировкой тепла с помощью иглообразного наконечника, торпедо сопла. Также здесь применяются патронные нагреватели.

Пресс-форма предназначена для изготовления изделий из пластмасс методом литья под давлением на инжекционно-литьевых машинах. Горячеканальная литьевая пресс-форма – это пресс-форма с установленной в ней горячеканальной системой (ГКС), в каналах которой, в отличие от холодноканальной пресс-формы, полимерный материал сохраняет температуру расплава в течение всего времени цикла изготовления изделий.

Общий вид горячеканальной системы представлен на рисунке 2.

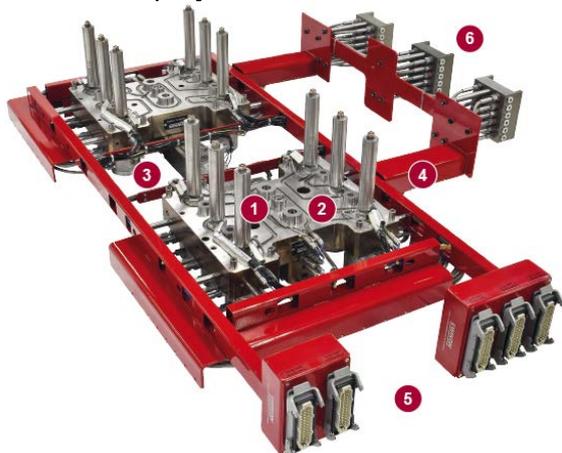


Рис. 2. Общий вид горячеканальной системы:

1 – винчиваемое сопло горячего бегунка с прямым нагревом; 2 – полностью сбалансированная система коллектора; 3 – надежная технология заслонок с охлаждаемыми гидравлическими приводами; 4 – стабильная монтажная рама; 5 – соединительные коробки для электропроводки; 6 – соединительные блоки для гидравлических линий подачи и охлаждения

Нагрев расплава и поддержание необходимой температуры расплава внутри формы обеспечивается за счет специальных электрических нагревателей со встроенными термодарами. Контроль и поддержание необходимой температуры осуществляется контроллером температуры – прибором, который соединяется с пресс-формой кабелем через специальные разъемы, установленные на пресс-форме. Одним из наиболее важных факторов применения ГКС является также и то, что полученные изделия имеют более высокое качество, а некоторые изделия просто невозможно получить, используя обычную литниковую систему.

Выбирая тип ГКС, следует учесть, что все они имеют свои недостатки и положительные моменты. Но недостатки конкретной горячеканальной системы, при определённых условиях, становятся её плюсами. Именно поэтому для грамотной комплектации системы следует учесть большое количество факторов, среди которых: конфигурация изделия, толщина стенок, объём детали, качество поверхностей, допустимый след от впускного литника, планируемая частота замены материала, особенности полимерного материала, характеристики термопластавтомата.

Используя горячеканальные пресс-формы, мы добьемся высокого качества изделий, увеличим объем выпускаемой продукции, а также сможем сэкономить денежные средства, которые можно использовать для развития предприятия.

Список литературы

1. Майникова Н.Ф., Гришин А.В., Ярмизина А.Ю., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю. Свойства полипропилена, модифицированного углеродными нанонаполнителями // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2018. – Т. 24. – № 2. – С. 354-359.
2. Цыриторов Ц.Б., Кравченко Т.П., Пиминова К.С., Пексимов О.Е., Андреева Т.И. Особенности получения высокопрочных полимеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 11 (192). – С. 137-139.
3. Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю., Филатов С.Н., Кербер М.Л., Раков Э.Г., Киреев В.В. Наноструктурированные материалы на основе полипропилена // Пластические массы. – 2016. – № 3-4. – С. 44-46.

УДК 541.64:247.321

Быковская А.А., Нгуен Ван Туан, Бредов Н.С.

АЦИДОГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ АЛКОКСИСИЛАНОВ РАЗЛИЧНОЙ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ

Быковская Анна Андреевна, аспирант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: bykovskaya.a@yandex.ru;**Бредов Николай Сергеевич**, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;**Нгуен Ван Туан**, аспирант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9.

Методом ацидогидролитической поликонденсации синтезированы и с помощью ЯМР спектроскопии исследованы метакрилатсодержащие олигосилесквиоксаны на основе γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана и дифункциональных силанов (диметилдиэтоксисилана, метилфенилдиметоксисилана, диметилдиметоксисилана) при различных мольных соотношениях.

Ключевые слова: ацидогидролитическая поликонденсация, олигосилесквиоксан, оргоаноалкоксисилан, дифункциональные силаны, ЯМР спектроскопия.

ACIDOHYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF ALKOXYSILANES OF VARIOUS FUNCTIONALITY

Bykovskaya A.A., Nguen Van Tuan, Bredov N.S.

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

Methacrylate-containing oligosilsesquioxanes based on γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane and difunctional silanes (dimethyldiethoxysilane, methylphenyldimethoxysilane, dimethyldimethoxysilane) at different molar ratio were synthesized by the method of acidohydrolytic polycondensation and using NMR spectroscopy.

Key words: acidohydrolytic polycondensation, oligosilsesquioxane, organoalkoxysilanes, difunctional silanes, NMR spectroscopy

Гидролитическая поликонденсация алкоксисиланов является важным методом получения полисилоксанов различной структуры от органоциклосилоксанов до высокомолекулярных линейных, циклолинейных или разветвленных полимеров. Более чем пятидесятилетняя история промышленного использования этого процесса привела к появлению широкого спектра кремнийорганических соединений, без которых невозможно представить современную технологию [1].

В настоящее время процессы с использованием алкоксисиланов в качестве исходных реагентов достаточно хорошо изучены и широко используются для получения разветвленных, полициклических и циклолинейных продуктов. Однако, получение полиорганосилоксанов циклического или линейного строения на основе диалкоксидиорганосиланов встречается редко, так как полная конверсия мономеров не может быть достигнута [1,2].

При проведении ацидогидролитической поликонденсации (АПК) дифункциональных оргоаноалкоксисиланов (например, диметилдиметоксисилана) с безводной уксусной кислотой было установлено образование смеси силоксановых низкомолекулярных циклических и линейных олигомеров с концевыми гидроксильными группами [2,3].

Продукты, полученные ацидогидролитической поликонденсацией алкоксисиланов различной функциональности, находят широкое применение в

композиционных материалах, в частности для стоматологии. Данные материалы улучшают характеристики стоматологических композиций, например, адгезионную прочность [4].

Экспериментальная часть

γ -Метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174) – продукт фирмы «Acros» (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{кип}} = 190$ °С, $n_D^{25} = 1,432$) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^{29}Si (CDCl_3), м.д.: -43,5 (с). ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$), 1,55 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,75 (с, CH_3C), 3,35 (с, $\text{CH}_3\text{O}-$), 3,88 (т, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 5,30 и 5,85 (два синглета, $\text{C}=\text{CH}_2$).

Диметилдиметоксисилан (ДМДМС) - продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества 97%, использовался без дополнительной очистки.

Диметилдиэтоксисилан (ДМДЭС) - продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества 97%, использовался без дополнительной очистки.

Метилфенилдиметоксисилан (МФДМС) - продукт фирмы «Acros Organics», содержание основного вещества 97%, использовался без дополнительной очистки.

Ледяная уксусная кислота – продукт фирмы «База № 1 Химреактивов» марки «ЧДА». Использовали без дополнительной очистки.

Соляная кислота (HCl) – продукт марки Ч (36 % раствор в воде).

Растворитель, высушенный по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде.

Ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 и ДМДЭС под действием уксусной кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, приемником-ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 5 г (0,02 моль) А-174, 2,98 г (0,02 моль) ДМДЭС, 3,46 г ледяной уксусной кислоты, 0,028 г соляной кислоты (0,7 моль. % от количества исходных силанов) и перемешивали реакционную смесь при 95 °С в течение 10 ч.

По окончании процесса (степень завершенности контролировали по количеству выделившейся в приемнике-ловушке Дина-Старка жидкости, а также по массе полученных продуктов) растворяли полученный продукт в дихлорметане и многократно промывали 1%-ным раствором NaHCO₃ до нейтральной среды. Полученный раствор сушили Na₂SO₄ и отгоняли растворитель на роторном испарителе. Окончательно продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая 3,55 г бесцветной вязкой жидкости (степень завершенности реакции – 90 %).

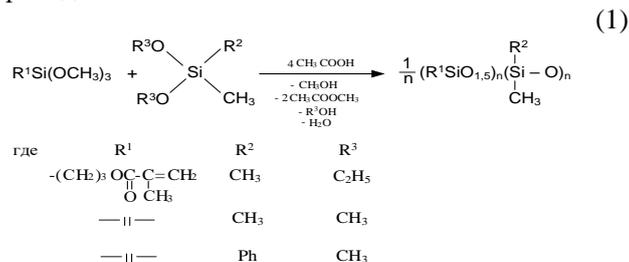
Аналогично проводили синтезы А-174 с ДМДМС и МФДМС.

Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ²⁹Si снимали на приборах “Bruker СХР-200” и “Bruker АМХ-360” при 25°С в растворе в дейтерохлороформе.

Показатель преломления снимали на рефрактометре ИРФ-454 Б2М.

Результаты и их обсуждение

Нами была проведена ацидогидролитическая сополиконденсация А-174 с дифункциональными силанами – диметилдиэтоксисиланом, диметилдиметоксисиланом и метилфенилдиметоксисиланом при мольном соотношении силаны : кислота = 1:2,91. Ацидогидролитическую поликонденсацию силанов проводили по схеме:



Продукты реакций представляют собой прозрачные вязкие жидкости. Условия проведения реакций приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения ацидогидролитической поликонденсации силанов различной функциональности при различных мольных соотношениях при T = 95°С

№ опыта	Силаны	Соотн. силаны : кислота	n _d ²⁰ , при 18°С	Растворимость в хлороформе	Степень завершенности, %
1	А-174:ДМДЭС	1:1:2,91	1,4634	Да	90
2	А-174:ДМДМС	1:1:2,91	1,4600	Да	90
3	А-174:МФДМС	1:1:2,91	1,5023	Да	91

На рисунке 1 представлены ¹H ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации А-174: ДМДЭС = 1:1 и А-174:МФДМС = 1:1.

В спектре продукта АГПК А-174 и ДМДЭС (рис. 1А) наблюдаются целевые сигналы продуктов соацидолиза в области 5.5 – 6.3 м.д., соответствующие сигналам протонов метакрильной группы, в области 0.5 – 4 м.д., характеризующие протоны в Si-CH₂-CH₂-CH₂ группе. Также на спектрах присутствуют сигналы в области 0.0 и 1.7 м.д., соответствующие протонам CH₃- фрагментов.

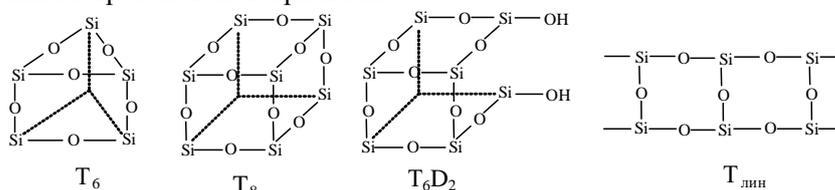
Аналогичные сигналы присутствуют на ¹H ЯМР спектре продуктов ацидогидролитической поликонденсации А-174: ДМДМС.

В спектре продукта АГПК А-174 и МФДМС (рис. 1А) наблюдаются целевые сигналы продукта соацидолиза в области 7.0 – 7.8 м.д., соответствующие сигналам протонов фенильных фрагментов, в области 5.5 – 6.3 м.д., соответствующие сигналам протонов метакрильной

группы, в области 1.5 – 4.0 м.д., характеризующие протоны в Si-CH₂-CH₂-CH₂ группах. Также на спектре присутствуют сигналы в области 0.0 – 0.5 м.д., соответствующие протонам CH₃- фрагментов.

Из соотношений интегральных интенсивностей сигналов протонов метакрильной группы в силсеквиоксановом и протонов метильных (или метильной и фенильной) групп в силоксановом звеньях было определено их мольное соотношение, которое составило 1:0,85 и 1:3 в отличие от расчетного 1:1. Значительное расхождение в соотношении звеньев для продукта опыта 3 вероятно вызвано частичной полимеризацией метакриловых групп.

На рисунке 2 представлены ²⁹Si ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации А-174: ДМДЭС = 1:1 и А-174:МФДМС = 1:1. Для удобства использованы следующие обозначения структурных фрагментов:



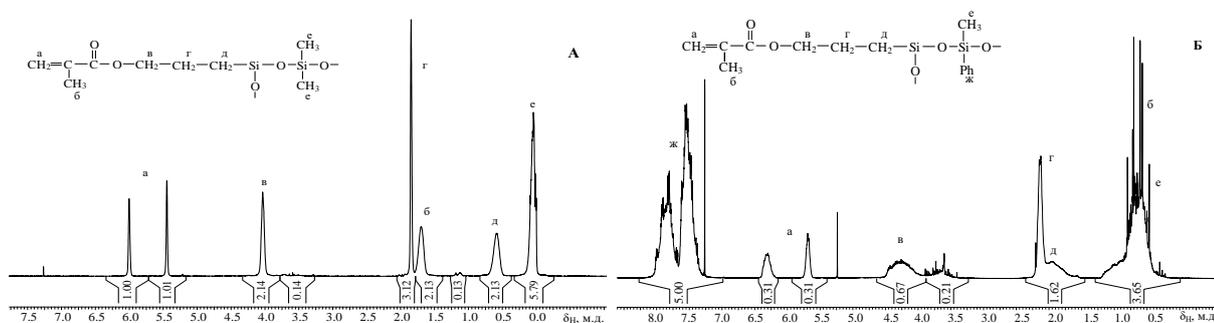


Рис. 1. ^1H ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации: А-174: ДМДЭС = 1:1 (А), А-174: МФДМС = 1:1 (Б)

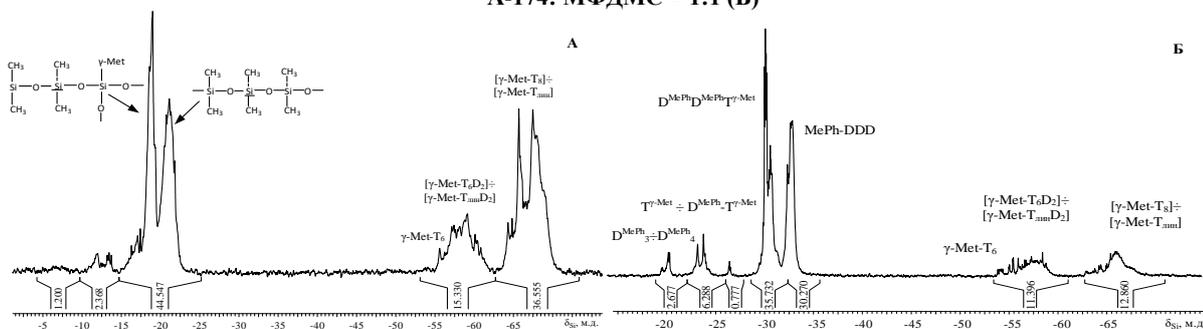


Рис. 2. ^{29}Si ЯМР спектры продуктов ацидогидролитической соконденсации: А-174: ДМДЭС = 1:1 (А), А-174: МФДМС = 1:1 (Б)

В спектре продукта АПК А-174 и ДМДЭС (рис. 2А) наблюдаются сигналы атомов кремния, относящиеся к следующим структурам:

$\delta_{\text{Si}} = -15 \div -18$ м.д. – атомы кремния, относящиеся к D звеньям в фрагментах TDT;

$\delta_{\text{Si}} = -18 \div -20$ м.д. – атомы кремния, относящиеся к D звеньям в фрагментах DDT;

$\delta_{\text{Si}} = -20 \div -23$ м.д. – атомы кремния, относящиеся к D звеньям в фрагментах DDD;

$\delta_{\text{Si}} = -54 \div -58$ м.д. – атомы кремния с γ -метакрилоксипропильными (γ -Met) группами в структуре T₆;

$\delta_{\text{Si}} = -64 \div -70$ м.д. – структуры T₈, T₁₀, T₁₂, а также линейные лестничные структуры силесквиоксанов с γ -метакрилоксипропильными группами.

В спектре продукта АПК А-174 и МФДМС (рис. 2Б) наблюдаются сигналы атомов кремния, смещенные в более отрицательную область.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического

комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0171).

Список литературы

1. Polycondensation of Diethoxydimethylsilane in Active Medium / Kalina A. [et.al.]. Silicon. 2015. P. 95–106.
2. Egorova E.V., Vasilenko N.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. Polycondensation of alkoxysilanes in an active medium as a versatile method for the preparation of polyorganosiloxanes // Dokl Chem. 2009. №.424. P. 15–18.
3. Bychkova A.A., Soskov F.V., Demchenko A.I., Storozhenko P.A., Muzafarov A.M. Condensation of methylphenylalkoxysilanes in an active medium as a selective method for synthesis of cyclic or linear methylphenylsiloxanes // Russ Chem Bull. 2011. №. 6. P. 2384–2389.
4. Synthesis of silsesquioxanes based in (3-methacryloxypropyl)-trimethoxysilane using methacrylate monomers as reactive solvents / Asmussen, S.V. [et al.]. European Polymer Journal. 2010. V. 46. P. 1815-1823.

УДК 54.057:547.867.3

Воробьева В. В., Кузмич А. А., Сарычев И. А., Сиротин И. С.

СИНТЕЗ БЕНЗОКСАЗИНОВ НА ОСНОВЕ 3,3' – ДИХЛОР – 4,4' – ДИАМИНО-ДИФЕНИЛМЕТАНА (КУАМИНА) И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

Воробьева Виктория Вячеславовна, студент магистратуры 2 года кафедры химической технологии пластических масс,

e-mail: vorobyevavv1995@mail.ru;

Кузмич Анастасия Анатольевна, студент магистратуры 1 года кафедры химической технологии пластических масс;**Сарычев Игорь Анатольевич**, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;**Сиротин Игорь Сергеевич**, доцент кафедры химической технологии пластических масс;

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

125047, Москва, Минусская площадь, дом 9

В результате работы получены и охарактеризованы при помощи ^1H ЯМР спектроскопии ранее неописанные бензоксазиновые мономеры на основе 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметана и фенола. Исследовано влияние реакционной среды и температуры синтеза на строение олигомерной фракции и общий выход продукта. Синтезированные мономеры могут найти применение в качестве термо- и огнестойких связующих полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: бензоксазины, полибензоксазины, мономер, куамин, гетероциклы, термореактивные связующие.

SYNTHESIS OF BENZOXASINS BASED ON 3,3' - DICHLOR - 4,4' - DIAMINO-DIPHENYLMETHANE (MOCA) AND STUDY OF CONDENSATION REACTIONS

Vorobyeva V.V., Kuzmich A.A., Sarychev I.A.

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

As a result of the work, previously undescribed benzoxazine monomers based on 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphenylmethane and phenol were obtained and characterized using ^1H NMR spectroscopy. The influence of the reaction medium and the synthesis temperature on the structure of the oligomeric fraction and the overall yield of the product was investigated. The synthesized monomers can be used as thermo- and flame-resistant PCM binders.

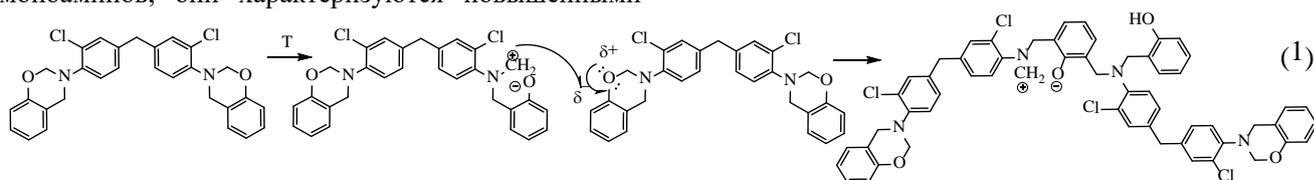
Keywords: benzoxazines, polybenzoxazines, monomer, MOCA, heterocycles, thermosetting binders.

Полибензоксазины – сравнительно новый класс термореактивных полимеров, обладающих рядом достоинств, в том числе высокими механическими свойствами и теплостойкостью, околонулевой усадкой при отверждении, низким влагопоглощением. Совокупность перечисленных свойств обуславливает возрастающий интерес к бензоксазинам как к универсальным связующим для композиционных материалов и покрытий, в том числе в электронике и аэрокосмической промышленности [1].

Повышенный интерес представляют бифункциональные мономеры, полученные на основе диаминов и фенолов различного строения. В сравнении с мономерами на основе дифенолов и моноаминов, они характеризуются повышенными

механическими свойствами и более высокой термо- и теплостойкостью.

Данные мономеры при температуре свыше 180 °С подвергаются термической полимеризации с раскрытием оксазиновых циклов (1) без выделения низкомолекулярных побочных продуктов с образованием сетчатых полимеров и могут найти применение в качестве связующих для композиционных материалов, как в качестве индивидуального компонента термореактивной системы, так и сомономера в системах с эпоксидными смолами, бисмалеимидами, полиуретанами, циановыми эфирами, фталонитрилами и др., с образованием высокосшитых сополимеров [2].

**Экспериментальная часть**

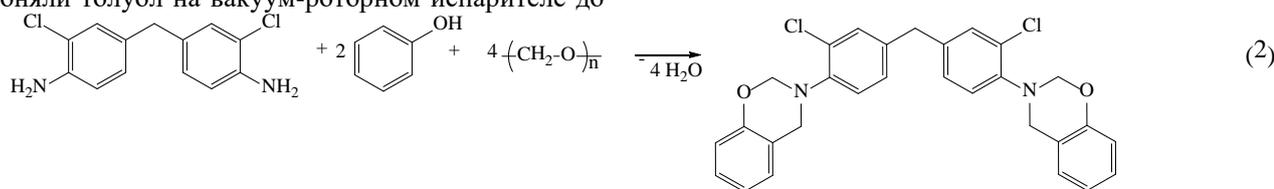
Бензоксазиновый мономер был получен посредством реакции конденсации 3,3'-дихлор-4,4'-аминодифенилметана с фенолом и параформальдегидом в различных условиях: в среде

толуола при 80 °С и 100 °С, в смеси растворителей толуол/этанол.

Синтез бензоксазина на основе куамина и фенола в смеси растворителей толуол/этанол. В чистую сухую колбу помещали куамин и фенол (мольное соотношение 1:2), наливали толуол-

этанольную смесь (2:1 об. %). После полного растворения куамина и фенола при 60 °С загружали параформальдегид и проводили реакцию в течение 12 часов при температуре 80 °С. По окончании реакции отгоняли смесь растворителей на вакуум-ротаторном испарителе. Полученную смолу растворяли в толуоле и промывали 1 N-ым раствором гидроксида натрия, затем водой до нейтральной реакции. Толуольный раствор продукта сушили над безводным сульфатом натрия, отфильтровывали и отгоняли толуол на вакуум-ротаторном испарителе до прекращения образования пузырьков в смолообразном продукте.

Синтез бензоксазина на основе куамина и фенола в среде толуола. В чистую сухую колбу помещали куамин и фенол (мольное соотношение 1:2), наливали толуол. После полного растворения куамина и фенола при 60 °С загружали параформальдегид и проводили реакцию при температуре 80 °С в течение 9 часов. Полученный продукт промывали 1 N-ым раствором гидроксида натрия, затем водой до нейтральной реакции. Толуольный раствор продукта сушили над безводным сульфатом натрия, отфильтровывали и отгоняли толуол на вакуум-ротаторном испарителе до



Получение бензоксазинов на основе ди- и полиаминов осложнено особенностью протекания первой стадии реакции, а, именно, образования сверхразветвленных триазиновых цепей (3), которые могут приводить к гелеобразованию реакционной

прекращения образования пузырьков в смолообразном продукте. Полученный продукт представляет собой порошкообразное вещество желтого цвета.

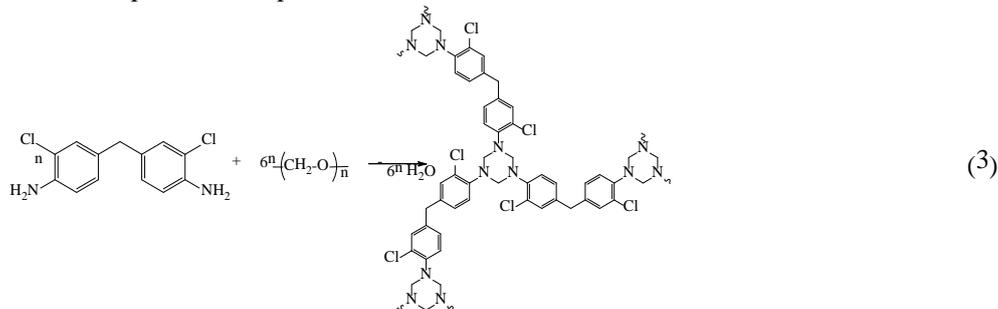
Аналогично проводили синтез бензоксазина на основе куамина и фенола в среде толуола при температуре 100 °С в течение 12 часов. Очистку полученного продукта проводили так же как в первом методе.

Методы анализа. Для идентификации полученных веществ использовали ЯМР ¹H спектроскопию. ¹H ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» и Bruker AV600 на частоте 200 и 600 МГц соответственно. Образцы продуктов растворяли в CDCl₃. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталона – тетраметилсилана.

Обсуждение результатов

В данной работе были получены неописанные ранее бензоксазины на основе куамина различными методами: в среде толуола при 80 °С и 100 °С и в смеси растворителей толуол/этанол по реакции (2), а также исследована реакция конденсации в различных условиях:

массы [3], что, либо ведет к снижению выхода основного продукта, либо делает полностью невозможным одностадийный синтез бензоксазинов на основе диаминов.



Поэтому для предотвращения гелеобразования нами была исследована реакция конденсации и подобраны такие условия, которые позволяют избежать образования триазиновых цепей.

В первом методе получения бензоксазина реакцию проводили в среде смеси растворителей толуол-этанол в соотношении 2:1. На ¹H ЯМР (рис. 1) помимо сигналов оксазинового кольца в области 4,56 м.д. и 5,3 м.д. присутствуют также сигналы протонов «мостиков» Манниха в области 4,45 м.д. и 4,25 м.д. В данном эксперименте отсутствуют сигналы протонов –CH₂– триазиновых циклов, что подтверждает способность этанола сольватировать метилольные группы, предотвращая образование политриазиновых цикломатричных полимеров и олигомеров [4].

Во втором методе получения бензоксазиновых олигомеров на основе куамина в качестве растворителя был использован толуол и реакцию проводили при 80 °С. На ¹H ЯМР спектре продукта реакции конденсации (рис. 2) кроме сигналов оксазинового кольца 4,58 м.д. и 5,30 м.д. также имеются сигналы групп –CH₂– в области 5 м.д., которые относятся к олигомерам с частично раскрытыми триазиновыми циклами. Выход продукта в первом методе синтеза в среде растворителей толуол/этанол составил 66 % (на чистый мономер), в среде толуола при 80 °С – 75 %, поэтому с целью повышения выхода продукта конденсации был проведен синтез в среде толуола при 100 °С.

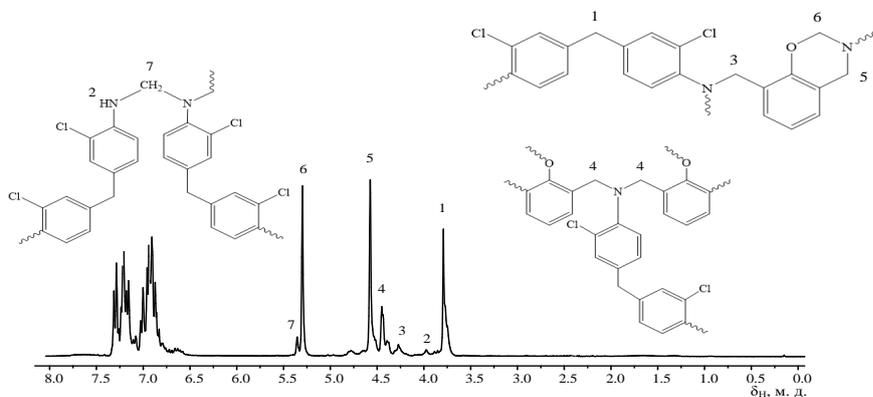


Рис. 1. ^1H ЯМР спектр продуктов конденсации в смеси растворителей толуол/этанол

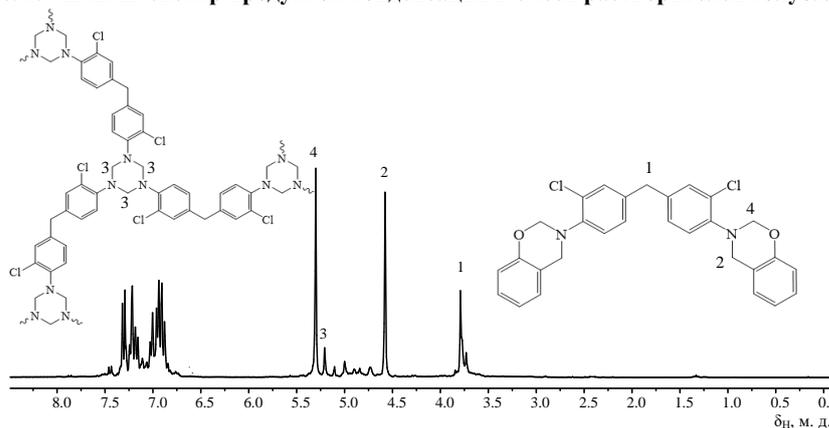


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр продуктов конденсации в среде толуола при 80 °С

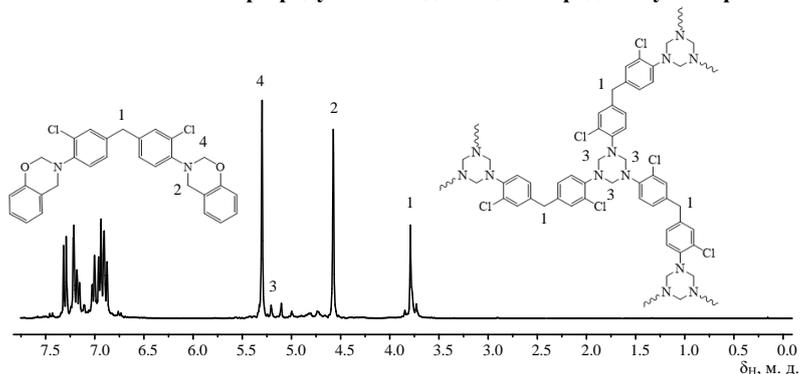


Рис. 3. ^1H ЯМР спектр продукта конденсации куамина, фенола и параформальдегида в среде толуола при 100 °С

На ^1H ЯМР спектре продуктов реакции (рис. 3) наблюдается аналогичный набор сигналов протонов, что говорит о том, что повышение температуры, при проведении реакции конденсации в толуоле, не приводит к уменьшению олигомерных продуктов с триазиновыми циклами и не способствует более высокому выходу, который составляет 75 – 76 %, после промывки реакционной массы щелочным раствором.

Таким образом, доказано, что при проведении реакции конденсации диаминов, фенола и параформальдегида в среде растворителей толуол/этанол не образуется триазиносодержащих олигомерных продуктов, а также, что повышение температуры реакции в среде толуола с 80 до 100 °С не влияет на количество олигомерных продуктов и общий выход продукта.

Список литературы

1. Kishkan B., Ghosh N. N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // *Polym. Int.* 2011. V. 60. P. 167-177.
2. Burke W.J. 3,4-Dihydro-1,3, 2H-benzoxazines. Reaction of p-substituted phenols with N, N-dimethylolamines // *J. Am. Chem. Soc.* 1949. V. 71. P. 609–612.
3. Ishida H., Froimowicz P. Advanced and Emerging Polybenzoxazine Science and Technology // *Elsiver.* 2017. P. 1-1097.
4. Lin C.H. et al. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // *Polym. Chem.* 2012. Vol. 3, № 4. P. 935–945.

УДК 517.925

Гарнова А.В., Машкова С.С., Костромина Н.В.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕКСТОЛИТА НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

Гарнова Анна Валерьевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: annagarnova777@mail.ru;

Машкова Сабина Сабировна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: sabinamariee@gmail.com;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nkostromina@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9.

Среди пластических масс особое место занимают слоистые пластики. Широкий ассортимент используемых в их производстве связующих и наполнителей позволяет благодаря различным сочетаниям этих основных компонентов получать разнообразные материалы с весьма ценными техническими характеристиками. В исследовании рассмотрены технологические особенности производства текстолита на основе фенолформальдегидных смол влияние технологических параметров на свойства изделий.

Ключевые слова: слоистые пластики, текстолит, фенолформальдегидные смолы, технические характеристики.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF TEXTOLITE PRODUCTION ON THE BASIS OF PHENOLFORMALDEHYDE RESINS

Garnova A.V., Mashkova S.S., Kostromina N.V.

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

Among plastics, layered plastics occupy a special place. The wide range of binders and fillers used in their production makes it possible, through various combinations of these basic components, to obtain various materials with very valuable technical characteristics. The study examined the technological features of the production of PCB based on phenol-formaldehyde resins, the influence of technological parameters on the properties of products.

Keywords: laminates, textolite, phenol-formaldehyde resins, technical characteristics.

Слоистые пластики эффективно используются в различных отраслях народного хозяйства. Их производство и области применения постоянно расширяются. В то же время, несмотря на разнообразие свойств и областей применения, все эти материалы объединены общим технологическим процессом. Слоистые пластики – это материалы, изготовленные методом горячего прессования предварительно пропитанных синтетическими смолами и уложенных правильными слоями полотен ткани, бумаги, шпона. Они предназначены для получения изделий с применением механической обработки и выпускаются в виде листов толщиной до 8 мм, плит от 8 мм, трубок, цилиндров и т.д. Слоистые пластики выпускаются промышленностью в виде листовых или рулонных, цилиндрических и профильных материалов, из которых затем, главным образом механической обработкой, изготавливают детали электрических машин и аппаратов. Слоистые полимерные материалы можно структурировать следующим образом (таблица 1).

Таблица 1. Классификация слоистых пластиков

Вид слоистого пластика	Примененный наполнитель
Гетинакс	Пропиточная бумага
Бумажно-бакелитовые изделия	Намоточная бумага
Древесно-слоистый пластик	Древесный шпон
Текстолит	Х/б ткань или ткань из синтетич. волокон
Асбогетинакс	Асбестовая бумага
Асботекстолит	Асбестовая ткань
Стеклогетинакс	Стекланная бумага или стекл. войлок
Стеклотекстолит	Стекл. ткань или стекловолокнистый материал

Слоистые пластики отличаются тем, что применяемый в них наполнитель расположен параллельными слоями. Такая структура обуславливает высокие механические характеристики материала, а использование в производстве слоистых пластиков различных полимерных связующих позволяет получить

материалы с высокими эксплуатационными показателями.

В качестве связующих для слоистых пластиков используются различные высокомолекулярные соединения, главным образом терморективные, т. е. такие, которые под влиянием нагревания или соответствующих добавок, отверждаются, теряя растворимость и способность к текучести и пластической деформации при повышенных температурах. В подавляющем большинстве случаев для изготовления традиционных слоистых пластиков электроизоляционного, конструкционного и декоративного назначения применяются фенолальдегидные и аминокальдегидные, эпоксидные и полиэфирные смолы, кремнийорганические полимеры, а также различные модификации перечисленных соединений или композиции на их основе. Фенолальдегидные смолы применяются в основном в производстве «классических» видов слоистых пластиков на основе бумаги и хлопчатобумажной ткани - гетинакса и текстолита [1].

Следует указать на ряд недостатков спиртового метода пропитки и лакировки наполнителей. Важнейшие из которых заключаются в следующем.

- Весь спирт, затрачиваемый на растворение бакелитовой смолы до рабочей концентрации, в процессе сушки пропитанных наполнителей в шахтной части машины при испарении безвозвратно теряется. Потери эти составляют до 2000 литров спирта на тонну готовых изделий.

- Увеличение скорости пропитки и, следовательно, повышение производительности машин связаны с повышением расхода спирта и себестоимости продукции.

- На испарение спирта расходуется значительное количество тепла. Кроме того, пары растворителя, находясь непосредственно в зонах сушки наполнителя, ухудшают условия сушки, в результате чего при изготовлении некоторых сортов изделий повышенного качества часто вызывается необходимость дополнительной термообработки пропитанных основ перед их прессованием.

- После сушки пропитанных основ в последних (в ряде случаев) остается некоторое количество спирта и его тяжелых частей (сивушные масла), которые помимо ухудшения качества продукции иногда приводят к слипанию слоев пропитанных основ в рулонах при их хранении.

- Применение легколетучего растворителя (этилового спирта) создает огне- и взрывоопасность производства и вызывает необходимость сооружения отдельных зданий для пропиточных цехов со взрывобезопасным электрооборудованием.

Слоистые пластики цилиндрической формы могут быть изготовлены из предварительно лакированного или пропитанного и высушенного наполнителя (сухой способ), или пропитка наполнителя может производиться в процессе изготовления изделия (мокрый способ).

Намоткой можно изготавливать изделия разных диаметров с разными толщинами стенок и длинами,

а также изделия прямоугольного сечения. Однако, в последнем случае получаются изделия с ухудшенными свойствами в углах. К тому же не представляется возможным не только сделать углы острыми, но и требуются довольно большие радиусы закругления.

В производстве слоистых электроизоляционных материалов участки бакелизации (пропитки) - наполнителей обычно выделяются в самостоятельные цеха с оснащением их установками, действующими по принципу непрерывного процесса. Эти процессы имеют весьма большое значение; свойства бакелизованных наполнителей определяют качество готовых изделий [2, 3].

Для пропитки наполнителей был использован способ, основанный на использовании различных бакелитовых смол (марок ИФ и ИК), предварительно растворенных в этиловом спирте до требуемой концентрации. Пропитка наполнителей такими растворами производится на сдвоенных вертикальных пропиточных машинах.

Рулоны ткани перед пропиткой подвергаются подсушке путем выдержки их в специальных камерах при температуре 30 – 40 °С в течение 4 - 6 суток. Полотно ткани поступает с установленной скоростью в ванну с лаком и далее поднимается вверх в сушильную шахту. Излишек лака, нанесенный в ванне на ткань, под влиянием собственного веса стекает обратно в ванну. Пропитанное полотно, проходя через сушильную шахту, поступает на верхний перевальный валик и затем опускается вниз, переходя через ведущий валик на приемный механизм машины, где сматывается в рулон.

Каждая сторона пропиточной машины может действовать самостоятельно путем включения или отключения приводных механизмов. Все летучие продукты, которые выделяются в процессе сушки (пары спирта, свободный фенол), удаляются через верхнюю часть шахты в атмосферу. Чтобы нанести на полотно заданное количество твердой бакелитовой смолы, спиртовый лак подготавливали такой концентрации, которая обеспечивала после испарения растворителя в сушильной части машины требуемое количество твердой смолы в пропитанном наполнителе. Обычно концентрация лакового раствора колебалась в пределах 28 - 35% для пропитки различных основ.

Если ранее при пользовании спиртовыми бакелитовыми лаками, имеющими весьма жидкую консистенцию, процесс пропитки основ проходил относительно просто путем пропускания бумаги или ткани через ванны с лаком, после чего пропитанные основы поступали в сушильную часть шахтной машины, то бесспиртовые жидкие смолы, обладающие значительно большей вязкостью, без применения специальных дополнительных приспособлений не могли обеспечить равномерности пропитки и требуемого процентного содержания смолы в бумаге или ткани.

Кратковременные испытания механических свойств слоистых пластиков не отражают условий их эксплуатации и не дают достаточной информации о работоспособности этих материалов. Гораздо более полной характеристикой в данном случае является долговременная прочность или долговечность слоистых пластиков - время, в течение которого образец выдерживает длительную нагрузку, а затем разрушается. При длительном нагружении материала происходит значительное понижение его прочности, которое зависит от типа наполнителя и связующего. Долговременная прочность зависит также от условий испытания - температуры, среды и других факторов. С увеличением температуры испытания она уменьшается. Увлажнение материала или погружение его в воду также снижает его долговременную прочность.

Работоспособность материала может выражаться также числом циклов при статическом и динамическом нагружении, которое материал выдерживает до его разрушения (выносливость материала). Разрушение слоистых пластиков при приложении повторно-переменных напряжений связано, по-видимому, с тем, что в результате внутреннего трения в материале возникают и постепенно расширяются трещины, ослабляющие его вплоть до разрушения. При этом высокая исходная прочность материала не всегда является обязательным условием высокой стойкости его к повторному нагружению.

При приложении повторно-переменных напряжений к слоистым пластикам наблюдается несовпадение линий разгрузки и нагружения по диаграмме напряжение-относительная деформация и кривая деформации приобретает вид петли, называемой «петлей гистерезиса». Площадь этой петли характеризует количество энергии, поглощаемой материалом за каждый цикл нагружения и разгрузки.

В результате многократных деформаций происходит значительный разогрев образца. Особенно сильно (на 50-75 °С выше температуры окружающей среды) образец разогревается при симметричной изгибающей нагрузке.

Весьма важный вопрос - стабильность свойств материала в условиях эксплуатации и хранения. От этого зависит надежная работоспособность конструкционных, электроизоляционных и теплоизоляционных деталей, изготовленных из слоистых пластиков. Результаты исследований свойств текстолитов марок ПТК и Ав процессе длительного хранения до 10 лет в условиях отапливаемого склада, а также при температуре до 50 °С показали хорошую стабильность их физико-механических и диэлектрических свойств. Аналогичные результаты были получены для текстолита ПТК, предварительно пропитанного

веретенным маслом. Длительное пребывание текстолита в атмосфере с 95±3% относительной влажности воздуха при температурах 20, 50, 80°С приводит к некоторому ухудшению свойств и набуханию, которое, достигая максимума (до 4,7%), далее стабилизируется. При подсушивании (48 часов при 60°С) первоначальные свойства текстолита восстанавливаются. На этом основании сделан вывод о возможности эксплуатации деталей из текстолитов на воздухе с периодическим увеличением влажности до 98%, что в настоящее время является одним из очень часто предъявляемых требований. Предварительная пропитка веретенным маслом приблизительно в 1,5-2 раза уменьшает набухание образцов текстолита марки ПТК на воздухе с относительной влажностью до 95±3%, не ухудшая при этом физико-механических свойств материала. Износостойкость деталей, пропитанных веретенным маслом, значительно улучшается.

Физико-механические и диэлектрические показатели текстолита А практически не изменяются при выдерживании его в компрессорном масле при 20±5°С в течение 3 лет и при 100°С в течение 180 суток. Применение этого текстолита в качестве электроизоляционных втулок и прокладок обеспечивает надежную работоспособность холодильных компрессоров в течение 30000 ч.

Проведенные исследования свойств текстолитов и деталей из них устанавливают возможность эксплуатации деталей из текстолита марок А и ПТК в течение длительного периода времени как на воздухе с повышенной относительной влажностью, так и в компрессорном масле без заметного изменения физико-механических и диэлектрических свойств деталей. При применении текстолитов для деталей с трущимися поверхностями необходимо рекомендовать предварительную пропитку их индустриальными маслами.

Список литературы

1. Грищенко В.А., Бухаров С.В., Лебедев А.К., Шаповалова Е.И. Разработка термопластичных текстолитов многофункционального назначения и технологии их производства // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). – 2016. – № 1-1. – С. 76-81.
2. Воронин М.Ф., Алов В.А. Текстолит: настоящее и будущее / В сборнике: Шестидесят девятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. – Ярославль: Ярославский государственный технический университет. – 2016. – С. 825-828.
3. Аракелян А.Г. Получение и применение текстолита // Тенденции развития науки и образования. – 2018. – № 38-4. – С. 32-33.

УДК 543.08

Зеленская А.Д., Алексеенко А.В., Павлов С.А., Павлов А.С., Максимова Е.Ю., Павлов А.В.

БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СЕНСОРОВ

Зеленская Александра Дмитриевна, техник I категории кафедры ЛКМ, магистрант 1-го года обучения;
Алексеенко Антон Владимирович, инженер кафедры ЛКМ; аспирант 1-го года обучения кафедры ЛКМ;
Павлов Сергей Алексеевич, д.х.н., профессор, главный специалист кафедры ЛКМ,
 e-mail: chemlab.info@yandex.ru;

Павлов Алексей Сергеевич, к.х.н., инженер кафедры ЛКМ;

Максимова Елена Юрьевна, зав. лабораторией кафедры ЛКМ;

Павлов Александр Валерьевич, ассистент кафедры ЛКМ;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

В работе изучается зависимость фотолюминесцентного квантового выхода от толщины и природы используемых оболочек, находящихся в различных состояниях. Было установлено, что квантовый выход фотолюминесценции квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с максимумом эмиссии при 620 нм в дисперсии в неполярном растворителе составлял 80-85%. Квантовый выход эмиссии из тонких слоев, нанесенных на подложку, заметно ниже.

Ключевые слова: квантовые точки, оптические химические сенсоры.

NONRADIATIVE RESONANT ENERGY TRANSFER OF ELECTRONIC EXCITATION IN SYSTEMS CONTAINING QUANTUM DOTS AND ITS USE IN SENSITIVE ELEMENTS OF LUMINESCENT SENSORS

Pavlov S.A., Pavlov A.S., Maksimova E.Yu., Pavlov A.V., Zelenskaya A.D., Alekseenko A.V.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper studies the dependence of the photoluminescent quantum yield on the thickness and nature of the used shells in different states. It was found that the photoluminescence quantum yield of CdSe / CdS / ZnS quantum dots with an emission maximum at 620 nm in a dispersion in a non-polar solvent was 80-85%. The quantum yield of emission from thin layers deposited on a substrate is noticeably lower.

Keywords: quantum dots, optical chemical sensors.

Создание чувствительных слоев люминесцентных сенсоров предполагает нанесение слоев, содержащих квантовые точки на подложки различной природы. Так, в чувствительных элементах могут быть использованы самоорганизованные ансамбли квантовых точек на кварцевых или кремниевых подложках, полученные путем контролируемого процесса испарения растворителя из коллоидной дисперсии, слои, полученные путем введения квантовых точек в тонкие полимерные слои, как сплошные, так и пористые, а также квантовые точки, введенные в высокопористые неорганические матрицы, в частности SiO₂ и аналогичные. Основным фактором, определяющим специфику фотолюминесценции в чувствительных слоях, являются эффекты безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в системе квантовых точек. Далее, прежде чем рассматривать процессы безызлучательного переноса, коротко рассмотрим особенности определения квантового выхода люминесценции в оптических слоях.

В настоящей работе мы изучали люминесценцию квантовых точек на основе CdSe,

покрытых полупроводниковыми оболочками CdS и ZnS, находящихся в состоянии разбавленной дисперсии в неполярном растворителе, а также квантовых точек, введенных в чувствительные слои различной природы или осажденных на подложках. Одной из наиболее важных исследованных характеристик было определение квантового выхода люминесценции в слое. В общем случае фотолюминесцентный квантовый выход в исследуемом объекте φ представляет собой отношение числа излученных фотонов $n_e(\lambda_{\text{возб}})$ к числу поглощенных фотонов $n_a(\lambda_{\text{возб}})$ по формуле 1.

$$\varphi = \frac{n_e(\lambda_{\text{возб}})}{n_a(\lambda_{\text{возб}})} \quad (1)$$

Мы проводили определение квантового выхода оптическим методом в три стадии:

1) регистрация спектров поглощения и эмиссии образцов;

2) выбор подходящего флуоресцентного стандарта поглощения и эмиссии с близкой длиной волны к исследуемому образцу;

3) выбор условий измерения этанола, аналогичных условиям, при которых проводится измерение образца.

Далее в формуле 2 проводятся вычисления в соответствии с уравнением.

$$\varphi_{обр} = \varphi_{эм} \frac{F_{обр} f_{эм}(\lambda_{возб}) n_{обр}^2}{F_{эм} f_{обр}(\lambda_{возб}) n_{эм}^2}, \quad (2)$$

где F – интегральный спектральный поток, падающий на детектор $q_F(\lambda_e)$. Этот поток представляет собой площадь под спектром эмиссии $I_e(\lambda_{возб}, \lambda_e)$, скорректированным на инструментальную чувствительность прибора (формула 3).

$$F = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} q_F(\lambda_e, \lambda_{возб}) d\lambda_e = \frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda_{возб}, \lambda_e) \lambda_{иззб} d\lambda_{возб} \quad (3)$$

В качестве стандарта для относительных измерений квантового выхода в настоящей работе использовали органический краситель Родамин Ж. При сопоставлении квантовых выходов в коллоидной дисперсии и оптических слоях различной природы мы использовали представление о т.н. «внешнем» квантовом выходе, обусловленным наличием оптической границы слоя с различными коэффициентами поглощения для разных сред [1]. При этом часть потока люминесценции испытывает полное отражение и выходит из объема слоя по другому направлению или, если объем имеет правильную форму и гладкие границы, частично остается в нем. Доля потока люминесценции, выходящая через плоскую переднюю поверхность в телесном угле 2π без учета отражения, равна $\alpha = 1 - (1-1/n^2)/2$. Величина α при $n = 1.5$ составляет 0.25, а при $n = 3.5$ только 0.04. Таким образом, яркость люминесценции, наблюдаемой через плоскую границу, уменьшается в n^2 раз.

Определенную роль в формировании люминесцентного потока играют эффекты реабсорбции эмитированного излучения. Пусть k_o – показатель поглощения возбуждающего света, а $k(x)$ – показатель поглощения света в области реабсорбции. Если на плоскую границу люминесцирующего вещества падает нормально к границе параллельный пучок возбуждающего света с интенсивностью I_o , то на расстоянии x от поверхности интенсивность люминесценции, возбуждаемой внешним излучением и испускаемой элементарным объемом dV , определяется по формуле 4:

$$I_o(x) dV = I_o Y_o k_o e^{-k_o x} dV, \quad (4)$$

где Y_o – квантовый выход в разбавленной дисперсии. К этой величине нужно добавить интенсивность $I_1(x)$ люминесценции, возбуждаемой вследствие реабсорбции. При этом суммарная интенсивность будет равна

$$I(x) = I_o(x) + I_1(x) \quad (5)$$

Расчет $I_1(x)$ дает интегральное уравнение, которое при небольшой реабсорбции решается методом последовательных приближений. У многих люминесцирующих веществ с перекрывающимися спектрами поглощения и люминесценции имеется антистоксовая часть спектра люминесценции, в которой излучаемые кванты люминесценции больше, чем возбуждающие. Если квантовый выход близок к единице и сохраняется его постоянство в этой области возбуждения, то это значит, что энергетический выход в антистоксовой области больше единицы. Последнее означает, что часть энергии берется от люминесцирующего вещества, то есть оно охлаждается. Некоторые теоретические вопросы спектрального преобразования света путем флуоресценции рассмотрены также в работе [2].

Слои квантовых точек в настоящей работе наносили на подложки путем самоорганизации ансамблей при контролируемом испарении растворителя из дисперсии. При этом коллоидная суспензия наносилась на специальную кремниевую или кварцевую пластину. Было установлено, что квантовый выход фотолюминесценции квантовых точек CdSe/CdS/ZnS с максимумом эмиссии при 620 нм в дисперсии в неполярном растворителе составлял 80-85%. Квантовый выход эмиссии из тонких слоев, нанесенных на подложку, заметно ниже, чем в коллоидных дисперсиях и на плоских подложках, и составляет не более 60-65%. Максимум пика люминесценции при этом смещается в коротковолновую область на 10-20 нм.

Важно отметить, что квантовый выход люминесценции чувствительного слоя удастся определенным образом повысить, если в качестве подложки использовать пористые матрицы из пористого кремния и пористого диоксида кремния. Эффект обусловлен тем, что при иммобилизации квантовых точек в пористых структурах среднее расстояние между ними существенно больше, чем в плотных самоорганизованных структурах, и, соответственно, снижена интенсивность процессов безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Было установлено, что аналогичным образом условия люминесценции сенсорного слоя могут быть улучшены путем введения квантовых точек в пористые полимерные матрицы [3]. При этом пористая структура полимера не только повышает внешний квантовый выход, но и повышает доступность чувствительного слоя для молекул аналита.

Описанное выше влияние на физико-оптические свойства квантовых точек дает нам возможность использовать их в качестве чувствительных элементов для различного типа датчиков. Необходимым условием для каждого конкретного применения наночастиц в качестве сенсоров является надлежащая функционализация их поверхности, которая и определяет их взаимодействие с окружающей средой. Обзор различных стратегий модификации поверхности и функционализации неорганических коллоидных

полупроводниковых наночастиц, таких как CdSe / ZnS представлен в работе [4].

Полупроводниковые КТ могут передавать энергию одному или нескольким подходящим акцепторам [5,6]. Для этого донор и акцептор должны находиться достаточно близко друг к другу, и спектр люминесценции первого должен перекрываться со спектром поглощения второго. Фёрстер показал, что константа скорости резонансного переноса энергии обратно пропорциональна шестой степени расстояния между донором и акцептором и выражается следующим уравнением (6).

$$k_{D \rightarrow A} = \frac{9(\ln 10)k^2}{128\pi^5 N_A} \frac{\phi_D}{n^4 \tau_D r^6} \int_0^\infty F_D(\nu) \epsilon_A(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (6)$$

где κ_2 – фактор взаимной ориентации диполей,
 N_A – число Авогадро,
 ν – волновое число,
 ϵ_A – молярный коэффициент экстинкции акцептора (А),
 F_D – спектр испускания донора (D) в шкале волновых чисел, нормированный на единицу (то есть),
 ϕ_D – квантовый выход люминесценции донора,
 τ_D – время затухания люминесценции,
 n – показатель преломления растворителя,
 r – расстояние между D и А в нанометрах.

Итак, существует два основных механизма тушения люминесценции КТ – фёрстеровский резонансный перенос энергии (FRET) и фотоиндуцированный перенос электрона (PET). Изменение расстояния между донором и акцептором или перекрывания их спектров люминесценции и поглощения при воздействии определенных факторов позволяет управлять люминесценцией всей системы. Таким образом, становится возможным создание различных высокочувствительных сенсоров, выходным сигналом которых является люминесценция объекта. Для FRET необходимо соблюдение нескольких условий, а именно:

- спектр флуоресценции донора должен перекрываться со спектром поглощения акцептора;
- донор и акцептор должны находиться не дальше определенного расстояния друг от друга;

-дипольные моменты донора и акцептора должны иметь определенное взаимное расположение в пространстве.

В заключение следует отметить, что описанные выше эффекты были использованы нами в методике детектирования молекулярного йода, основанной на тушении люминесценции квантовых точек. При её достаточно высокой чувствительности она, по сравнению с существующими методами, существенно проще в плане приборного обеспечения и управления измерениями и позволяет эффективно проводить измерения в режиме реального времени.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0185 уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0185).

Список литературы

1. И.И. Леоненко, Д.И. Александрова, А.В. Егорова, В.П. Антонович. Аналитическое применение эффектов тушения люминесценции // Методы и объекты химического анализа. 2012. Т.7, № 3, С. 108-125.
2. ResCh-Genger U. Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels. // Nature. Methods. 2008. V.5. P. 763-775.
3. Е.В. Мараева, С.А. Тарасов, И.И. Михайлов, В.А. Мошников, С.Ф. Мусихин, Б.И. Селезнев, Ю.М. Спивак. Фотолюминесценция коллоидных квантовых точек в кремнеорганических пористых слоях // Вестн. Новгородского Государственного университета. 2016. Т. 98. № 7. С. 37 – 40.
4. A. Sperling and W. J. Parak Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles Phil. Trans. R. Soc. A, 368 (2010) 1333–1383.
5. Clapp A., Medintz I., Mattoussi H. Forster Resonance Energy Transfer Investigations Using Quantum-Dot Fluorophores // Chem. Physchem. – 2006. – V.7. – N. 1. – P. 47-57.
6. Forster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz // Annalen der Physik. – 1948. – V. 437. – N. 1-2. – P. 55-75

УДК 678.5

Ижа Д. Г., Полунин С.В., Клабукова Л.Ф., Горошков М.В., Краснов А.П.

ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНА

Ижа Дарья Георгиевна, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: dar387@yandex.ru;**Полунин Степан Владимирович**, магистрант 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: mcnion@gmail.com;**Клабукова Людмила Федоровна**, к.х.н., доцент, секретарь кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: dann2809@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Горошков Михаил Владимирович, аспирант 3 курса ИНЭОС РАН; инженер-исследователь лаборатории полиариленов; e-mail: w8am1nf@gmail.com;**Краснов Александр Петрович**, д.х.н., профессор, главный научный сотрудник лаборатории полиариленов, e-mail: krasnov@ineos.ac.ru;

Институт элементоорганических соединений Российской Академии наук им. А.Н. Несмеянова; Россия, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28 .

В работе изучено трибологическое поведение наполненного графитом и политетрафторэтиленом аморфного полиариленэфиркетона на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона. Наполнение полиариленэфиркетона твердыми смазками позволяет существенно улучшить трибологические свойства этого полимера.

Ключевые слова: аморфный полиариленэфиркетон, политетрафторэтилен, графит, трение, износ, композиционные материалы.

TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF FILLED POLYARYLENEETHERKETONE

Izha D.G., Polunin S.V., Klabukova L.F., Goroshkov M.V., Krasnov A.P.

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

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compoundsof RussianAcademy of Sciences, Moscow, Russia

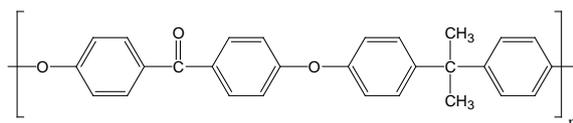
In this paper tribological behavior of filled with graphite and polytetrafluoroethylene polyarylene ether ketone based on bisphenol A and 4,4'-difluorobenzophenone. Filling polyarylene ether ketone with solid lubricants improves tribological properties of this polymer.

Keywords: amorphous poly(arylene ether ketone)s, polytetrafluoroethylene, graphite, friction, wear, composites.

Введение

В настоящее время в различных узлах трения применяются термостойкие полимеры, наполненные функциональными наполнителями, такими как графит и фторопласт [1-3]. Разработка новых полимеров, работоспособных в тяжело нагруженных условиях трения, является приоритетной задачей при проектировании техники.

Одним из термостойких термопластов, широко применяющихся в современных узлах трения, является полиэфирэфиркетон [4-6]. Несмотря на невысокий показатель температуры стеклования, наличие кристалличности у этого полимера приводит к высоким физико-механическим показателям и хорошим антифрикционным свойствам [7]. Представляло интерес изучить антифрикционные свойства аморфного полимера того же класса – полиариленэфиркетона, но имеющего повышенную температуру стеклования с лучшими технологическими свойствами, такими как пониженная температура текучести и возможность растворения в ряде органических растворителей [8]. Полиариленэфиркетон на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона является аморфным термостойким полимером (рис. 1).

**Рис. 1. Структурная формула ПАЭК**

Целью данной работы является изучение трибологических свойств аморфного полиариленэфиркетона на основе бисфенола А и 4,4'-дифторбензофенона, наполненного фторопластом и графитом.

Экспериментальная часть

Наполненные полимерные образцы были получены смешением 5% раствора ПАЭК с различными наполнителями (таблица 1) в хлороформе, с ультразвуковым воздействием в течение 5 мин. и последующей сушкой в термошкафу при 160 °С полученных композитных пленок до содержания остаточного растворителя менее 1% масс.

Из полученных пленок, предварительно высушенных в течение 2 часов в термошкафу при 120 °С для удаления влаги, были отпрессованы образцы в виде диска d = 6 мм, h = 1 мм при температуре 280 °С, давлении 2,5 МПа.

Трибологические испытания проводили на торцевой машине трения типа И-47К54. Условия трения: скорость 0,5 м/с, давление 10 МПа. Для понижения фрикционного нагрева трение осуществляли контр-телом с тремя стальными шариками ($d = 5$ мм, сталь 3х13).

Таблица 1. Свойства исследованного ПАЭК

$\eta_{пр}$, дЛ/Г	0,53
Предел вынужденной эластичности, МПа	70
Прочность при разрыве, МПа	80
Деформация, при которой появляется предел вынужденной эластичности, %	5,2
Относительное удлинение при разрыве, %	214
Модуль высокоэластичности, ГПа	1,8

Таблица 2. Свойства наполнителей

Графит С-1 по ТУ 113-08-48-63-90	
Основной размер частиц, мкм	4
Массовая доля золы, %, не более	1,0
Остаток на сетке № 0063, %, не более	0,3
Политетрафторэтилен Ф-4Д по ТУ 6-05-1246-81	
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	50
Массовая доля стабилизатора (к сухому веществу), %, в пределах	6-12
Прочность при разрыве свободных пленок, МПа (кгс/см^2), не менее	30
Относительное удлинение, %, не менее	300

Обсуждение результатов

Для исследования фрикционных свойств ПАЭК, наполненного графитом и фторопластом, были получены образцы с содержанием наполнителей: 5, 10, 20 и 40 масс. %.

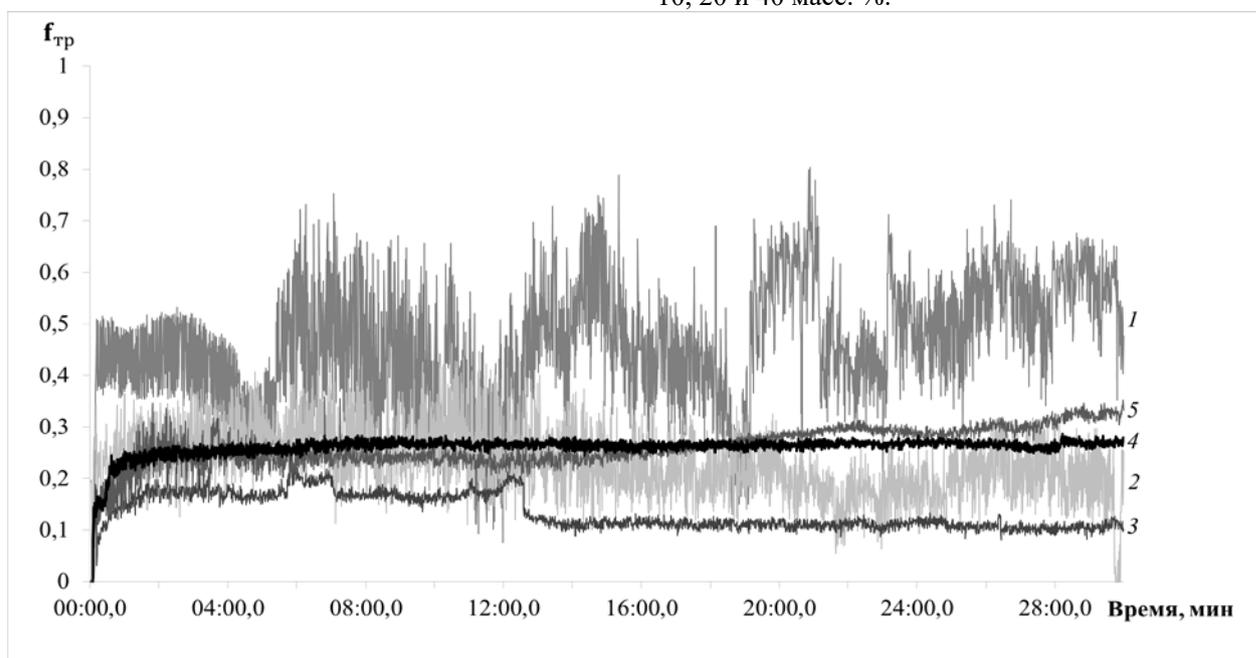


Рис. 2. Фрикционные кривые ПАЭК, наполненного графитом С-1: 1 – 0 масс. %; 2 – 5 масс. %; 3 – 10 масс. %; 4 – 20 масс. %; 5 – 40 масс. %

Незаполненный ПАЭК является неработоспособным материалом в сухом трении с нестабильным коэффициентом трения ($f_{тр}$) и значительным износом (рис. 2, таблица 2).

Введение 5 масс. % графита не приводит к улучшению износостойкости ПАЭК, однако образцы этих композитов имеют средний $f_{тр} = 0,35$ с пониженной амплитудой колебаний.

Увеличение содержания наполнителя до 10 масс. % значительно понижает амплитуду колебаний и значение $f_{тр}$ до 0,2-0,3, и одновременно несколько повышает износостойкость материала (таблица 2).

Трение композита с 20 масс. % графита в начальный этап опыта (3 мин) характеризуется нестабильным коэффициентом трения, затем амплитуда колебаний $f_{тр}$ заметно снижается, но происходит плавный рост

$f_{тр}$. Износ этого образца ниже по сравнению с выше описанными опытами.

Увеличение содержания С-1 до 40 масс. % приводит к стабильному $f_{тр}$ на протяжении всего опыта (30 мин) и лучшей износостойкости среди графитонаполненных образцов ПАЭК, однако $f_{тр}$ этих образцов повышается до 0,5.

Все наполненные материалы на основе гибкоцепного ПАЭК и ПТФЭ характеризуются повышенной износостойкостью по сравнению с исходным ПАЭК (рис. 2, кривая 1).

Образцы на основе суспензионного фторопласта-4Д характеризуются относительно невысоким и стабильным значением $f_{тр}$, но повышенной амплитудой его колебаний (рис. 3), а также высокой износостойкостью по сравнению с графитонаполненными образцами (таблица 2).

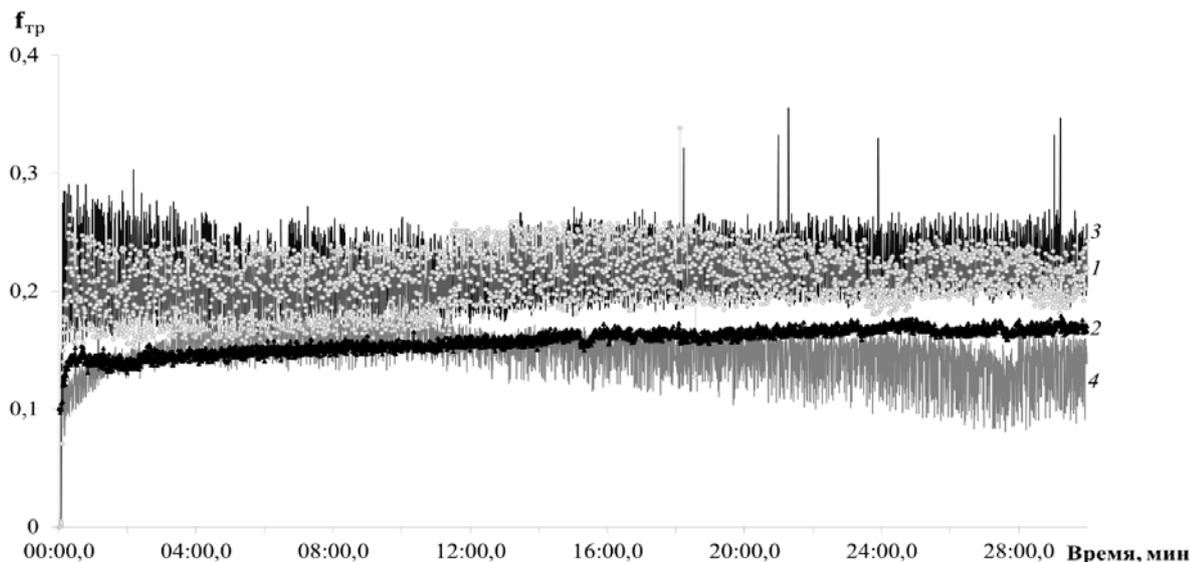


Рис.3. Фрикционные кривые ПАЭК, наполненного фторопластом Ф-4Д: 1 – 5 масс. %; 2 – 10 масс. %; 3 – 20 масс. %; 4 – 30 масс. %

Таблица 2. Износ ПАЭК, наполненного Ф-4Д

Содержание наполнителя, %	Износ ПКМ с Ф-4Д, г	Износ ПКМ с графитом, г
0	0,0123	
5	0,0001	0,0137
10	0,0003	0,0078
20	0,0001	0,0052
40	0,0003	0,0005

На основе представленных кривых трения можно сделать вывод о том, что введение графита С-1 в композицию позволяет значительно понизить амплитуду колебания коэффициента трения, а добавление фторопласта Ф-4Д снижает износ исходного ПАЭК. Для дальнейшего исследования были отобраны два образца: ПАЭК с содержанием графита 40 масс. % и ПАЭК с содержанием Ф-4Д 30 масс. %.

Заключение

Таким образом, проведены фрикционные испытания полимерных систем на основе аморфного полиарилэфиркетона с графитом С-1 и фторопластом Ф-4Д, определены значения износа каждой системы, показано влияние содержания наполнителей на трибологические характеристики.

Список литературы

1. Zhang G., Schlarb A.K. Correlation of the tribological behaviors with the mechanical properties of

poly-ether-ether-ketones (PEEKs) with different molecular weights and their fiber filled composites//Wear. 2009. Vol. 266. P. 337-344.

2. Friedrich K., Zhang Z., Schlarb A., Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites//Composites Science and Technology. 2005. Vol. 65. №15-16. P. 2329–2343.

3. Harsha A., Tewari U. Tribo performance of polyaryletherketone composites//Polymer Testing. 2002. Vol. 21. № 6. P. 697–709.

4. Bijwe J., Sen S. and Ghosh A. Influence of PTFE content in PEEK-PTFE blends on mechanical properties and tribo-performance in various wear modes//Wear. 2005. Vol. 258. № 10. P. 1536-1542.

5. Lu Z., Friedrich K. Effects of sliding velocity and applied load on the tribological mechanism of amorphous poly-ether-ether-ketone (PEEK)//Wear. 1995. Vol. 181-183. P. 624-631.

6. Zhang G., Yu H., Zhang C., Liao H., Coddet C. Temperature dependence of the tribological mechanisms of amorphous PEEK (polyetheretherketone) under dry sliding conditions//Acta Materialia. 2008. Vol. 56. P. 2182-2190

7. Jones D., Leach D. and Moore D. Mechanical properties of poly (ether-ether-ketone) for engineering applications//Polymer. 1985. Vol. 26. P. 1385-1393.

8. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Синтез и свойства полиарилэфиркетонеров//Известия Академии Наук. Серия химическая. 2014. Т. 10. С. 2213-2223.

УДК 667.6

Капитонов Д.Д., Апанович Н.А., Зеленская А.Д., Максимова Е.Ю., Алексеенко А.В., Павлов А.В.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТОКОВ НА ИНТЕНСИФИКАЦИЮ ТЕПЛО- И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ХОДЕ СИНТЕЗА ОЛИГОЭФИРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Капитонов Денис Дмитриевич, магистрант 1 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; **Апанович Николай Алексеевич**, к.х.н., доцент, главный специалист кафедры ЛКМ; **Зеленская Александра Дмитриевна**, магистрант 1 курса кафедры ЛКМ, техник 1 категории кафедры ЛКМ; **Максимова Елена Юрьевна**, зав. лабораторией кафедры ЛКМ, e-mail: maksimovalkm@yandex.ru

Алексеенко Антон Владимирович, аспирант 1 года обучения кафедры ЛКМ; инженер кафедры ЛКМ; **Павлов Александр Валерьевич**, ассистент кафедры ЛКМ; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В работе изучается влияние гидродинамики на интенсификацию тепло-и массообменных процессов при синтезе олигоэфиров, предназначенных для защиты консервной тары. Осуществлен выбор типа и параметров перемешивающего устройства, получены исходные данные для масштабирования процесса синтеза в промышленных аппаратах.

Ключевые слова: олигоэфиры, лаки для консервной тары, покрытие.

STUDYING THE EFFECT OF HYDRODYNAMIC FLOWS ON THE INTENSIFICATION OF HEAT AND MASS-EXCHANGE PROCESSES IN THE PROCESS OF OLIGOESTER SYNTHESIS FOR PROTECTION OF PRESERVE TARE

Kapitonov D.D., Apanovich N.A., Zelenskaya A.D., Maksimova E.Yu., Alekseenko A.V., Pavlov A.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The paper studies the effect of hydrodynamics on the intensification of heat and mass transfer processes in the synthesis of oligoesters intended for the protection of canning containers. The selection of the type and parameters of the mixing device was carried out, the initial data were obtained for scaling the synthesis process in industrial devices.

Key words: oligoesters, varnishes for canning containers, can coating.

Гидродинамические параметры, такие как распределение скорости жидкости в аппарате, насосный эффект мешалки, время циркуляции и время перемешивания системы (время гомогенизации) могут служить основой для оценки работы различных типов аппаратов с мешалками [1-4]. Другие параметры, такие как условия создания многофазных систем, межфазная поверхность, диаметр капель (пузырьков), нужны для расчета массообмена в аппаратах с мешалками.

Для процессов, осуществляемых в аппаратах для перемешивания жидкостей, трудно определить критерии, в состав которых входит скорость. Распределение скоростей в аппаратах с мешалками носит очень сложный характер, и в этом случае применять среднюю скорость (как при течении жидкости в трубе) не представляется возможным. Поэтому чаще всего пользуются условной скоростью, равной окружной скорости конца лопастей мешалки. Полученные таким образом критерии действительны для процессов перемешивания. Определение других критериев, в состав которых скорость не входит, не представляет трудности, и их трактовка не отличается от традиционной.

Поэтому для описания гидродинамических потоков, а также тепло- и массообменных процессов важными параметрами являются критерии гидродинамического подобия и коэффициент насосного эффекта.

Кроме влияния на массообмен, который происходит при перемешивании, гидродинамические потоки влияют и на теплообменные процессы. Однако практическое значение имеют средние величины коэффициентов теплоотдачи, так как с их помощью можно рассчитать интенсивность теплообмена во всем аппарате.

Исследование влияния гидродинамических потоков на интенсификацию тепло-и массообменных процессов рассматривали на примере синтеза полиэфирных олигомеров на основе неопентилгликоля, терефталевой кислоты, фталевого и малеинового ангидридов, получаемого последовательной конденсацией неопентилгликоля с соответствующим ангидридом и последующей соконденсацией этих аддуктов между собой в присутствии терефталевой кислоты.

Изучение процессов проводили в лабораторном реакторе, оснащенном шлейфовой колонной с

рубашкой, сменными мешалками и электрическим обогревом. Основная задача исследования заключалась в оценке количества потерь исходных мономеров, за счет процессов возгонки и испарения при проведении синтеза тримеров из неопентилгликоля и ангидридов, определения влияния насосного эффекта мешалки (типоразмера мешалки и числа оборотов) на эти потери.

Также проводилась оценка коэффициентов теплоотдачи при протекании этих процессов синтеза, для выдачи практических рекомендаций для масштабирования данного процесса на промышленных установках.

При изучении процесса конденсации неопентилгликоля с ангидридами использовали якорную и лопастную мешалки с угловой скоростью от 0,5 до 1,5 м/с, внутренний диаметр реакционного аппарата составил 200 мм, высота насадочной колонны составляла 250 мм, диаметр насадочной колонны – 45 мм. Температура исследований составляла последовательную выдержку, вначале при 150-170⁰С, для оценки преимущественной возгонки ангидридов, а затем при 180-200⁰С, для оценки преимущественных потерь неопентилгликоля, поддержание заданной температуры осуществлялось в пределах ± 5 ⁰С. Количество потерь исходных мономеров в шлейфовой трубе определяли весовым методом.

В результате исследований процесса конденсации неопентилгликоля с ангидридами оказалось, что с ростом температур и увеличением скорости перемешивания, количество возгоняемых мономеров увеличивается. Однако, необходимо

отметить, что доля возгоняемых ангидридов значительно больше, чем неопентилгликоля. В случае использования лопастной мешалки потери мономеров достигают до 7,0% от исходной массы, в то время, как при использовании якорной потери оказались несколько меньше – не более 3,5 и 5,0% при конденсации неопентилгликоля с фталевым и малеиновым ангидридами, соответственно. Таким образом, с точки зрения минимизации потери исходных мономеров оптимальными условиями являются: использование якорной мешалки со скоростью вращения 0,5-1,0 м/с. При таком гидродинамическом режиме потери исходных мономеров при конденсации неопентилгликоля с фталевым ангидридом не превышают 3,5% от исходной массы, а в случае конденсации неопентилгликоля с малеиновым ангидридом – не более 5,0%.

Для выбранных систем, для выдачи исходных данных по масштабированию разработанного процесса на промышленной установке были рассчитаны критерии гидродинамического подобия и критерий насосного эффекта перемешивающего устройства. Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Необходимо отметить, что 3,5% потерь в случае промышленной установки, является достаточно высоким процентом, поэтому нами были определены параметры теплообменных процессов, происходящих в ходе конденсации неопентилгликоля с ангидридами, результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 1. Критерии гидродинамических критериев подобия и критерий насосного эффекта для якорной мешалки со скоростью вращения 0,5-1,0 м/с при конденсации неопентилгликоля с ангидридами

внутренний диаметр аппарата, D, м	плотность среды, ρ , кг/м ³	вязкость среды, η , Па*с	постоянная насосного эффекта мешалки, якорь(рама)-0,35 лопасть-0,30	отношение Dв/dм : якорь-0,8; лопасть-0,95	мощность на валу мешалки, N, кВт	диаметр мешалки, d, м	окружная скорость, w, м/с	насосный эффект, Vр, м ³ /с	критерий Re	критерий Fr	критерий Eu
конденсация неопентилгликоля с фталевым ангидридом											
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	0,50	0,08561	1	0,0041	25,2
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	0,60	0,10273	2	0,0059	14,6
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	0,70	0,11985	2	0,0080	9,2
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	0,80	0,13697	2	0,0104	6,2
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	0,90	0,15409	3	0,0132	4,3
0,2	907	0,028	0,35	0,8	0,3	0,16	1,00	0,17121	3	0,0163	3,2
конденсация неопентилгликоля с малеиновым ангидридом											
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	0,50	0,08561	2	0,0041	24,6
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	0,60	0,10273	3	0,0059	14,2
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	0,70	0,11985	3	0,0080	9,0
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	0,80	0,13697	4	0,0104	6,0
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	0,90	0,15409	4	0,0132	4,2
0,2	931	0,018	0,35	0,8	0,3	0,16	1,00	0,17121	4	0,0163	3,1

Таблица 2. Основные параметры теплоотдачи с при конденсации неопентилгликоля с ангидридами, с использованием якорной мешалки со скоростью вращения 0,5-1,0 м/с

внутренний диаметр аппарата, Dв, м	диаметр мешалки, d, м	число оборотов мешалки, n, об/мин	плотность среды, ρ, кг/м ³	вязкость среды, η, Па·с	удельная теплоемкость среды, С, Дж/кг·К	коэффициент теплопроводности реакц. смеси, λ, Вт/м·К	окружающая скорость, w, м/с	критерий Pr для смеси	критерий Re для смеси	критерий Nu для смеси	коэффициент теплоотдачи смеси, α1, Вт/м ² ·К	критерий Pr для паров	критерий Re для паров	критерий Nu для паров	коэффициент теплоотдачи паров, α2, Вт/м ² ·К
конденсация неопентилгликоля с фталевым ангидридом															
0,2	0,18	53	907	0,028	820	1,1	0,50	20,9	193	55,7	306,5	12,5	3,4	7,32	155,22
0,2	0,18	64	907	0,028	820	1,1	0,60	20,9	231	62,4	343,2	12,5	4,1	8,19	155,22
0,2	0,18	74	907	0,028	820	1,1	0,70	20,9	270	68,7	377,6	12,5	4,7	9,02	155,22
0,2	0,18	85	907	0,028	820	1,1	0,80	20,9	309	74,6	410,2	12,5	5,4	9,79	155,22
0,2	0,18	96	907	0,028	820	1,1	0,90	20,9	347	80,2	441,3	12,5	6,1	10,54	155,22
конденсация неопентилгликоля с маленовым ангидридом															
0,2	0,18	53	931	0,018	973	0,95	0,50	18,4	300	70,3	334,1	14,1	3,5	7,77	149,1
0,2	0,18	64	931	0,018	973	0,95	0,60	18,4	360	78,8	374,1	14,1	4,2	8,71	149,1
0,2	0,18	74	931	0,018	973	0,95	0,70	18,4	420	86,7	411,7	14,1	4,9	9,58	149,1
0,2	0,18	85	931	0,018	973	0,95	0,80	18,4	480	94,1	447,2	14,1	5,6	10,40	149,1
0,2	0,18	96	931	0,018	973	0,95	0,90	18,4	540	101,3	481,1	14,1	6,3	11,19	149,1

Таким образом в результате изучения влияния гидродинамических потоков на интенсификацию тепло- и массообменных процессов в ходе синтеза олигоэфиров для защиты консервной тары были подобраны оптимальные режимы перемешивания и теплообмена и полученные основные показатели для масштабирования процесса на промышленных установках.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.574.21.0180, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0180.

Список литературы

- Стренк Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками. Польша, 1971. Пер. с польск. под ред. И.А. Щупляка, Л., "Химия", 1975. 384 с.
- Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: ООО ТИД "Альянс", 2004. — 753 с., перепеч. с изд. 1973 г.
- Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Учебное пособие для вузов. — 10-е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1987. — 576 с.
- Борисов Г. С., Брыков В. П., Дытнерский Ю. И. и др. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию. — 2-е изд., перераб. и дополн. — М.: Химия, 1991. — 496 с.

УДК 678.6.046

Кладовщикова О.И., Тихонов Н.Н., Жданов И.А., Сутягина А.К., Нахаева А.В.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Кладовщикова Ольга Игоревна, студентка 1 курса аспирантуры кафедры технологии переработки пластмасс, **Жданов Игорь Андреевич**, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс, **Сутягина Анна Константиновна**, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: ann_sutyagina@mail.ru;

Нахаева Анна Владимировна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: anaxaeva@mail.ru;

Тихонов Николай Николаевич, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nik270651@yandex.ru;

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

Целью данной работы являлась разработка полимерных композитов на основе полиэтилена высокой плотности и сополимера пропилена с этиленом "Vistamaxx", а также модифицирование полученных материалов наноразмерными модификаторами. Установлено, что увеличение концентрации "Vistamaxx" в полимерной смеси позволяет получить на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокотехнологичные материалы.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полимерные нанокompозиты, «Vistamaxx», углеродные нанотрубки.

COMPOSITE MATERIALS BASED ON ULTRA-HIGH-MOLECULAR-WEIGHT POLYETHYLENE

Kladovschikova O.I., Tihonov N.N., Zhdanov I.A., Sutyagina A.K., Nakhaeva A.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The aim of this work was to develop polymer composites based on high-density polyethylene, and a copolymer of propylene with ethylene "Vistamaxx", as well as modification of the obtained materials by nanoscale modifiers. It is established that the increase in the concentration of "Vistamaxx" in the polymer mixture allows to obtain on the basis of the nurse-call communications system is a high-tech materials

Keywords: ultrahigh molecular weight polyethylene, polymer nanocomposites, "Vistamaxx", carbon nanotubes.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) является уникальным полимером, для которого характерна высокая ударная вязкость, высокое сопротивление истиранию и растрескиванию, а также нулевое водопоглощение. Коэффициент трения скольжения СВМПЭ превосходит сталь [1]. Коррозионная стойкость делает его эффективным в сопротивлении износу даже при температурах ниже нуля. Однако его широкое использование в настоящее время ограничено из-за отсутствия эффективных технологий переработки его в изделия. Одним из путей решения этой проблемы является создание полимерных композитов на основе смеси СВМПЭ с сополимерами на основе этилена и пропилена. Высокая текучесть таких сополимеров и их химическое родство с базовым полимером дает возможность получать на основе их смесей с СВМПЭ технологичные материалы, способные перерабатываться современными высокопроизводительными методами экструзии и литья под давлением.

В качестве основных объектов исследований в работе использованы СВМПЭ с молекулярной массой 4,4 млн. и сополимер этилена с пропиленом марки "Vistamaxx". Сополимер совмещали с СВМПЭ в концентрациях от 0 до 30 масс. %.

Известно, что у СВМПЭ отсутствует текучесть при условиях переработки промышленных

термопластов [2]. Поэтому интерес представляло исследование технологических свойств композитов СВМПЭ – "Vistamaxx". Оценка технологических свойств проводилась по величине показателя текучести расплава полимерных смесей при температуре 220°C. Сравнительный анализ полученных результатов (рис.1) показывает, что при увеличении содержания сополимера "Vistamaxx" в составе композита с 10 до 30% показатель текучести расплава (ПТР) увеличивается более чем в 20 раз.

Увеличение температуры в исследуемом интервале 210 - 230°C приводит к резкому увеличению текучести композитных материалов (рис.2).

Влияние "Vistamaxx" на деформационно-прочностные характеристики полимерных композитов оценивали по изменению их предела текучести, относительного удлинения при растяжении и микротвердости. Результаты исследований показывают, что совмещение "Vistamaxx" с СВМПЭ в исследуемом интервале концентраций приводит к снижению предела текучести при растяжении и увеличению относительного удлинения при разрыве (рис.3), микротвердость композитов при увеличении содержания модификатора в исследуемом интервале концентраций изменяется незначительно.

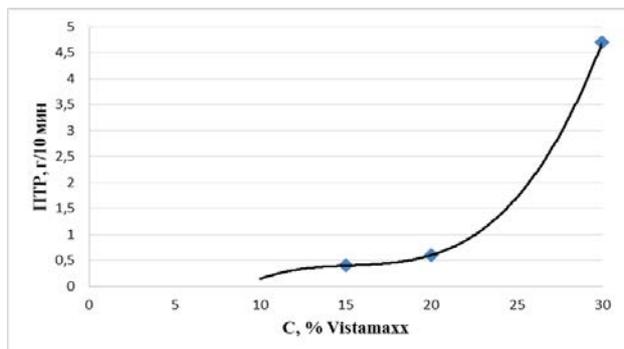


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава композита от содержания Vistamaxx при температуре 220°C

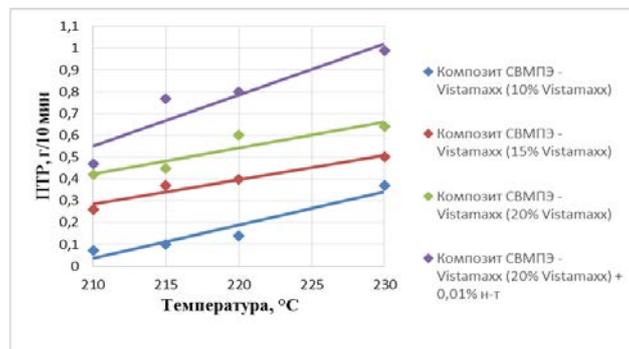


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава композитов СВМПЭ – Vistamaxx (от 10 до 20% Vistamaxx) от температуры

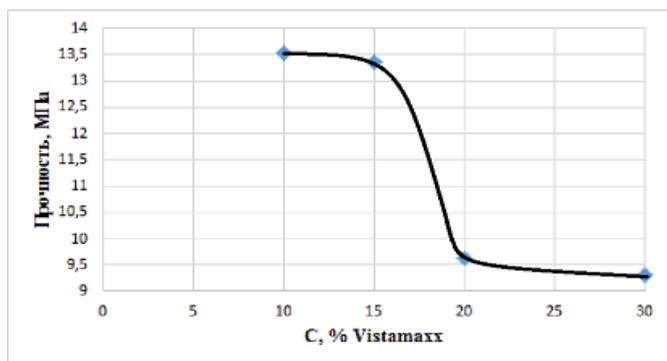


Рис. 3. Зависимость предела текучести композита от содержания Vistamaxx

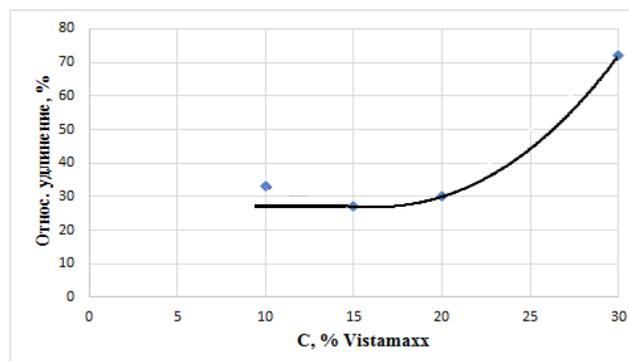


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения при разрыве композита от содержания Vistamaxx

Сравнительный анализ полученных результатов исследования полимерных композитов на основе ПЭВП и Vistamaxx показывает, что полученные материалы имеют значительно более высокий комплекс свойств при содержании Vistamaxx 10 -15 % по сравнению с СВМПЭ. Дальнейшее увеличение содержания сополимера приводит к ухудшению комплексных показателей композита. Поэтому в настоящей работе для улучшения свойств полученных материалов был использован метод структурной модификации разработанных полимерных композитов наноразмерными углеродными трубками при содержании 0,01% масс.

Наномодификаторы обладают большой площадью поверхности и большой поверхностной энергией, затрудняющей равномерное распределение их в полимерной матрице. Для того,

чтобы обеспечить эффективность воздействия наномодификаторов на структуру и свойства полимера, в данной работе был разработан специальный метод введения их в композицию.

Сравнительный анализ результатов испытаний показывает, что модификация полимерных композитов СВМПЭ – Vistamaxx углеродными нанотрубками в количестве 0,01 масс.% позволяет значительно увеличить их технологические и деформационно-прочностные характеристики (рис.5).

Структурообразование в смесях полимеров является важным фактором, определяющим их свойства. В данной работе структуру полимерных композитов СВМПЭ – Vistamaxx изучали методом ДСК (рис. 6,7,8).

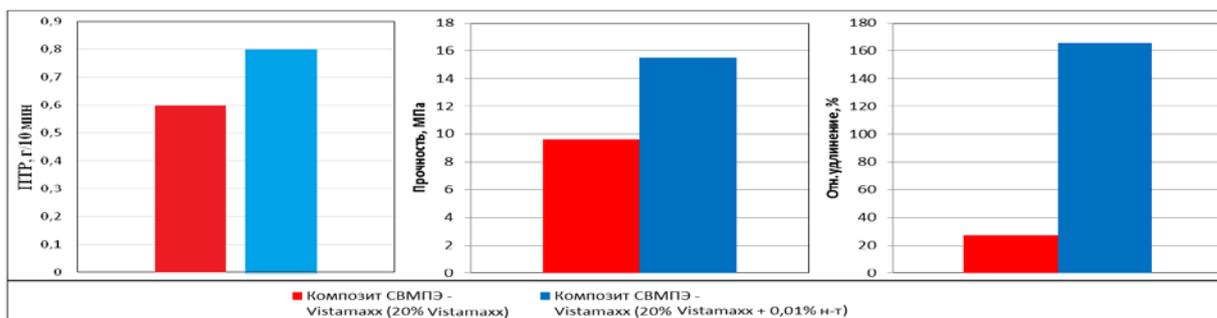


Рис. 5. Номограмма технологических и деформационно-прочностных характеристик наномодифицированного и немодифицированного композита СВМПЭ – Vistamaxx (20% Vistamaxx)

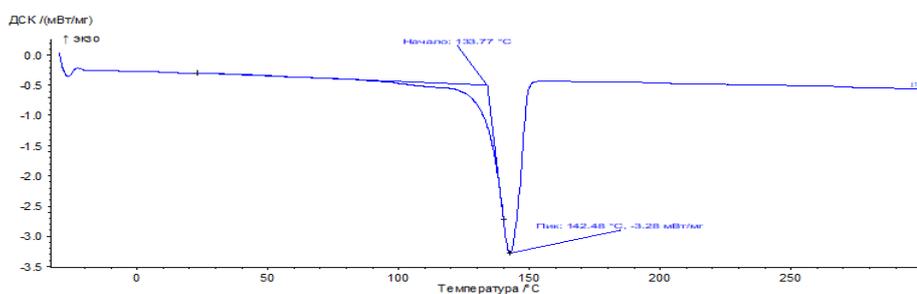


Рис. 6. Показания дифференциально-сканирующей калориметрии СВМПЭ

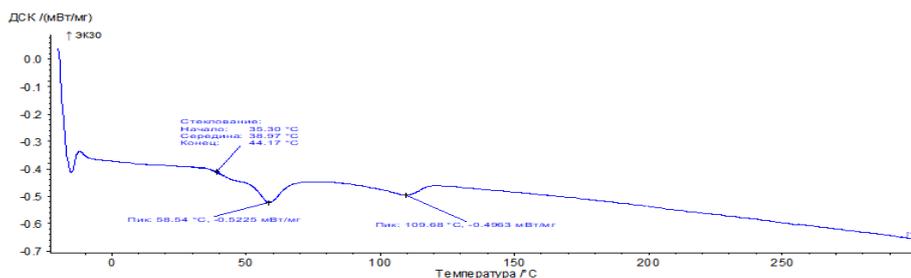


Рис. 7. Показания дифференциально-сканирующей калориметрии Vistamaxx.

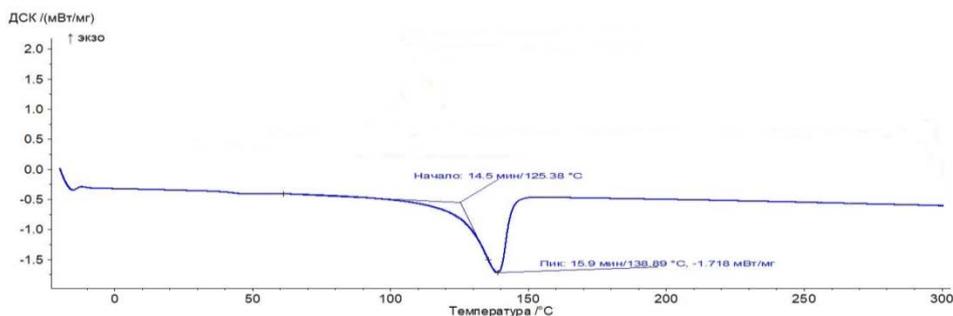


Рис. 8. Показания дифференциально-сканирующей калориметрии композита СВМПЭ – Vistamaxx (20% Vistamaxx)

Анализ полученных результатов показывает, что при модификации СВМПЭ Vistamaxx образуется однофазная система. Это позволяет говорить о стабильности эксплуатационных свойств таких материалов.

Выводы

1. Изучены свойства смесей полимеров на основе СВМПЭ - Vistamaxx в интервале концентраций от 0 до 30 масс. % Vistamaxx.

2. Установлено, что модификация СВМПЭ сополимером этилена с пропиленом "Vistamaxx" является эффективным методом регулирования всего комплекса технологических и эксплуатационных свойств СВМПЭ.

3. Показано, что модификация смесей ПЭВП-СВМПЭ наноразмерными углеродными трубками позволяет эффективно регулировать структуру и

свойства полимерных композитов на основе СВМПЭ.

4. Разработаны новые полимерные композиционные материалы на основе смесей СВМПЭ с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами, способные перерабатываться современными высокоэффективными методами.

Список литературы

1. / Murtfeldt H. J. Properties of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) // Eng. Plast. – 1990. Vol. 3. № 6. – 407 p.
2. Галибеев С.С., Хайруллин Р.З., Архиреев В. П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Тенденции и перспективы// Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань, 2008. – С.50-55.

УДК 621.311, 544.6

Клычкова О.О.

ВЛИЯНИЕ ТИПА МЕМБРАНЫ НА НАГРУЗОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ

Клычкова Олеся Олеговна, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, e-mail: olesya_k8@mail.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе приводится исследование мембранно-электродного блока проточной редокс-батареи, изучается влияние типа ионообменной мембраны на нагрузочные характеристики мембранно-электродного блока проточных редокс-батарей для определения оптимальной конфигурации экспериментальной батареи и для снижения капитальных затрат на их производство. Установлено, что ионообменная мембрана на основе простого перфторированного алкена позволяет получить наибольшую энергетическую эффективность и сохранить высокую химическую стабильность на долгий период использования, так как имеет низкую каталитическую активность фиксированных групп к реакции диссоциации воды. В статье рассматривается ряд экспериментальных методик для тестирования ванадиевых проточных редокс-батарей, а также описывается общая процедура испытания мембран. По результатам эксперимента была проведена оценка характеристик редокс-батарей с такими мембранами, как Nafion 117, Nafion XL, GEC 103.

Ключевые слова: проточная редокс-батарея, катионообменная мембрана, нагрузочные характеристики, энергетическая эффективность.

INFLUENCE OF TYPE MEMBRANE ON THE LOADING CHARACTERISTICS OF MEMBRANE-ELECTRODE ASSEMBLY OF THE REDOX FLOW BATTERY

Klychkova O.O.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia;

This paper is carried out a study of the membrane-electrode unit of a redox flow battery, In the work the type of ion-exchange membrane influence is studied on the load characteristics of the membrane-electrode unit of the redox flow batteries to determine the optimal configuration of the experimental device and to reduce capital costs of their production. It has been established that the ion-exchange membrane based on simple perfluorinated alkene allows to obtain the highest energy efficiency and maintain, which is made on the basis of a simple perfluorinated alkene, allows to obtain the highest energy efficiency and maintain high chemical stability for a long period of use, because it has a low catalytic activity of fixed groups to the water dissociation reaction. The article considered a number of experimental techniques for vanadium redox flow batteries testing, and also described the general procedure for testing the membranes. According to the results of the experiment, the characteristics of redox batteries with membranes such as Nafion 117, Nafion XL, GEC 103 were evaluated.

Key words: flow redox battery, cation exchange membranes, load characteristics, energy efficiency.

Ионообменная мембрана является одной из наиболее важных составных частей мембранно-электродного блока ванадиевой редокс-батареи и подбирается для мембранно-электродного блока индивидуально в зависимости от типа электролита. Мембрана является диэлектрической прослойкой и предназначена для переноса протонов на другой электрод, при этом предотвращает перекрестное смешивание положительного и отрицательного электролита [1].

В настоящее время лучшими свойствами, отвечающими необходимым требованиям, обладают катионообменные мембраны, поэтому в исследуемых экспериментальных образцах оценивается влияние именно этих мембран.

Катионообменная мембрана на основе простого перфторированного алкена являются перспективным материалом для использования на крупномасштабном производстве. Такие материалы обладают высокой протонной проводимостью, низким электрическим сопротивлением, высокой прочностью и стойкостью к действию агрессивных

сред, низкой проницаемостью к рабочим электролитам, высокой селективностью [2].

Физико-механические свойства катионообменных мембран зависят от способа производства, глубины сульфирования, молекулярной массы мономерного звена, степени полимеризации.

Все эксперименты проводились на мембранно-электродном блоке следующего состава: электроды с активной площадью 4 см², при этом использовался материал Sigracet SGL 39AA (в три слоя с каждой стороны); витоновая прокладка; концевые пластины из нержавеющей стали; проточное поле со структурой «flow-by» изготовленного из граффлекса. В качестве объектов исследования были выбраны гетерогенные катионообменные мембраны: Nafion N117 (толщина 175 мкм); Nafion XL (толщина 27.5 мкм); GEC 103 (толщина 76 мкм). Мембраны использовались без предварительной обработки. Подробная схема сборки экспериментального образца мембранно-электродного блока с тремя слоями электродного материала представлена на рисунке 1.

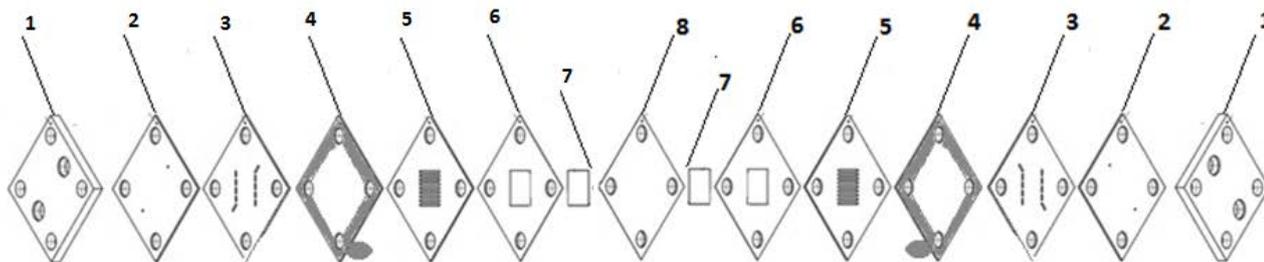


Рис.1. Строение мембранно-электродного блока экспериментального образца ванадиевой проточной редокс-батареи: 1-концевая пластина; 2- графлекс с точками; 3- графлекс с пунктирами; 4-токосъемник; 5- графлекс с частым радиатором; 6- изолирующая прокладка; 7-электроды (3 слоя); 8- мембрана

Измерения проводили с 1M $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 4M H_2SO_4 электролитом. Скорость прокачки электролитов через мембранно-электродный блок составляет 60 мл/мин.

Нагрузочные характеристики мембранно-электродного блока проточной редокс-батареи снимались с помощью потенциостат-гальваностат Elins P-20X. Для количественной характеристики влияния типа мембран, использовались следующие процедуры:

1. Измерение импеданса ячейки на воде при начальной частоте 50- 100 Гц и конечной частоте 1 кГц;
2. Измерение импеданса ячейки на рабочем электролите при начальной частоте 50- 100 Гц и конечной частоте 1 кГц;
3. Двухэтапный заряд батареи до степени заряда батареи 100% проводится в потенциостатическом режиме при потенциале 1,7 В; при достижении тока кроссовера процедура потенциостатической зарядки заканчивается;
4. Измерение потенциала разомкнутой цепи с помощью программы «Мониторинг»;
5. Снятия вольтамперных характеристик для степени заряда батареи 100% проводится с помощью режима «Программатора»;
6. Разрядка ячейки до степени заряда батареи 50% осуществляется в гальваностатическом режиме при плотности тока $I = -300$ мА;
7. Измерение потенциала разомкнутой цепи;
8. Снятия вольтамперных характеристик для степени заряда батареи 50% проводится с помощью метода хронотенциометрии;
9. Многократное циклирование с наложением потенциала в диапазоне от 1,7 В до 0,8 В;
10. Циклирование в узком диапазоне, позволяет определить максимальную энергетическую эффективность.

Одним из важнейших параметров мембраны является низкая проницаемость к рабочим электролитам. Проницаемость мембраны можно определить с помощью тока кроссовера, зависящего от толщины катионообменной мембраны. Чем больше значение тока кроссовера, тем сильнее происходит перекрестное смешивание положительных и отрицательных ионов ванадия в ячейки. Как можно заметить из данных таблицы 1,

чем тоньше мембрана, тем величина тока кроссовера больше.

Таблица 1. Ток кроссовер для мембранно-электродного блока с разными мембранами

Марки мембран	Ток кроссовера, мА/см ²
GEC 103	3,75
Nafion XL	5,5
Nafion N117	4,5

Из-за явления кроссовера эффективность исследуемой ячейки ниже теоретически рассчитанных значений. Так как отношения объема электролитов к площадям мембранно-электродного блока в экспериментальном образце маленькое, то роль кроссовера становится особенно велика (на реальных производствах это отношение является многократно большим, что сокращает данную проблему).

Вольтамперные характеристики позволяют качественно оценить работу ячейки и рассчитать ее мощностные эффективности. На рисунке 2 показана зависимость вольтамперной характеристики при степени зарядки батареи 100% для ячеек с разными мембранами.

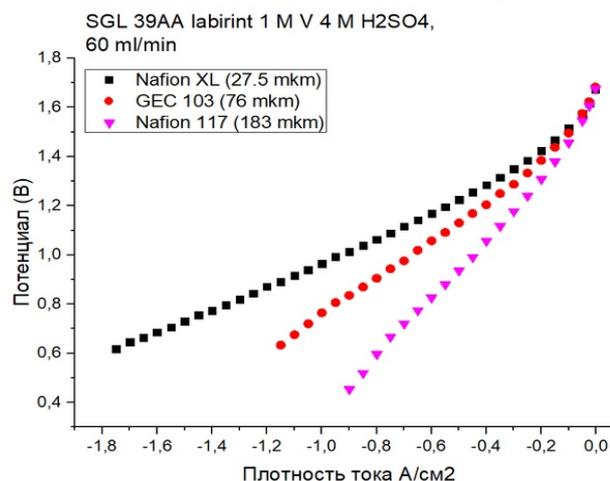


Рис. 2. Вольтамперная характеристика при степени зарядки батареи 100% для ячеек с разными мембранами. После измерения каждой точки ячейка дозарядалась потенциостатически 1700 мВ до тока кроссовера

По наклону вольтамперных характеристик (рис. 1) можно также судить о сопротивлении ячейки. Чем меньше наклон, тем меньше сопротивление ячейки и

выше протонная проводимость. Данная зависимость подчиняется закону Ома.

Важнейшими характеристиками, помимо мощностных, является характеристики циклирования. Выделяют следующие эффективности: фарадеевскую эффективность (показывает процент побочных реакций), вольтаическую эффективность (отношение потенциала для разряда к потенциалу для заряда) и энергетическую эффективность (общее КПД). Как видно из рисунка 3, общее КПД у мембраны Nafion XI выше, так как мембрана имеет наибольшую протонную проводимость.

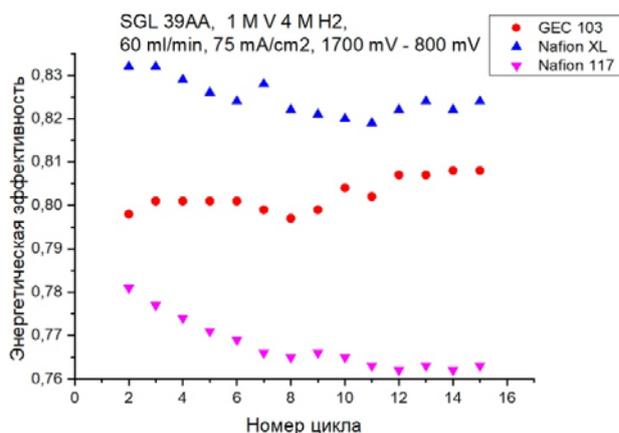


Рис. 3. Энергетическая эффективность ячеек с разными мембранами в зависимости от цикла разряда/заряда для состава 1M V 4 M H₂SO₄ в относительных единицах. Ток при заряде/разряде 75 мА/см²

В результате проведенных экспериментов были выявлены две конкурентоспособные мембраны. Мембрана Nafion XI показывает лучшие вольтамперные характеристики, но при длительном зарядно-разрядном цикле теряет энергетическую эффективность из-за большого кроссовера. Мембрана Nafion 117 показывает более низкие мощностные характеристики, но при привлекательной стоимости по совокупности факторов также представляется перспективной для использования в проточных редокс-батареях, функционирующих на основе ванадия.

Список литературы

1. Weber A. Z., Mench M. M., Meyers J. P., Ross P. N., Gostick J. T., Liu Q. Redox flow batteries// J. Appl. Electrochem. 2011. 41. P. 1137-1164.
2. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. 79:2, С.117-134.

УДК 547.16

Коленченко А.А., Панфилова Д.В., Масленникова В.В., Колпинская Н.А.

СИНТЕЗ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩЕГО АРИЛОКСИФОСФАЗЕНА

Коленченко Александр Андреевич, студент 2 курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс,
e-mail: alexk1595@gmail.com;

Панфилова Дарья Викторовна, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс;

Масленникова Виолетта Валерьевна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;

Колпинская Наталья Александровна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии пластических масс;

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В современном мире все больше возрастает потребность в материалах, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами. Карбоксилсодержащие арилоксициклофосфазены можно использовать в качестве модификаторов-отвердителей промышленных марок эпоксидных смол для улучшения их механических свойств, а также повышения термо- и огнестойкости. В данной работе описан синтез производного на основе гексахлорциклотрифосфазена, пара-гидроксибензальдегида и фенола, содержащего в боковой цепи свободные карбоксильные группы, а также двойные связи.

Ключевые слова: органофосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, карбоксильные производные циклофосфазенов, огнестойкость, адгезия, пара-гидроксибензальдегид, фенол, малоновая кислота.

SYNTHESIS OF CARBOXYL CONTAINING ARYLOXYPHOSPHAZENE

Kolenchenko A.A., Panfilova D.V., Maslennikova V.V., Kolyunskaya N.A.

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

In the modern world, the need for materials with improved performance properties is increasing. Carboxyl-containing aryloxy cyclophosphazenes can be used as modifiers-hardeners of industrial brands of epoxy resins to improve their mechanical properties, as well as improve thermal and fire resistance. This paper describes the synthesis of a derivative based on hexachlorocyclophosphazene, para-hydroxybenzaldehyde and phenol containing free carboxyl groups and double bonds in the side chain.

Keywords: organophosphazenes, hexachlorocyclophosphazene, carboxylic derivatives of cyclophosphazenes, fire resistance, adhesion, para-hydroxybenzaldehyde, phenol, malonic acid.

На сегодняшний день одной из наиболее динамично развивающихся отраслей современной химии является химия фосфазенов, в частности, получение новых арилоксициклофосфазенов. Это достигается благодаря их химической стойкости, что позволяет варьировать замещающие группы в боковой цепи, не затрагивая фосфазеновый цикл. На основе этих соединений получены модифицированные фенолформальдегидные [1], метакриловые и эпоксидные [2-5] связующие с улучшенными физико-механическими свойствами, модификаторы-отвердители промышленных эпоксидных смол [6-9], термостойкие полимеры с улучшенной перерабатываемостью [10], металлокомплексы [11], а также супрамолекулярные структуры, формирующиеся за счет иммобилизации малых молекул [12]. Также арилоксициклофосфазены применяются в стоматологии для разработки новых пломбирочных композиций с улучшенными свойствами [13-15].

Перспективной разновидностью арилоксициклофосфазенов являются

карбоксилсодержащие производные. К сожалению, данные производные нельзя получать прямой реакцией хлорциклофосфазенов с карбоксилсодержащими соединениями так как наряду с основной реакцией замещения протекает ацидолиз [16]. Однако, несмотря на это, карбоксилциклофосфазены являются достаточно перспективными соединениями для практического применения.

Ранее в работах [17-19] было описано получение гексазамещенных карбоксильных производных гексахлорциклотрифосфазена и гидроксибензальдегидов с различным положением функциональных групп на бензольном кольце. Однако, из-за сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей полученные изомеры показали низкую растворимость в органических растворителях и ограниченную совместимость с эпоксидными смолами. Поэтому было решено синтезировать арилоксициклотрифосфазен с пониженным содержанием карбоксильных групп. Синтез проводился по схеме (рис.1).

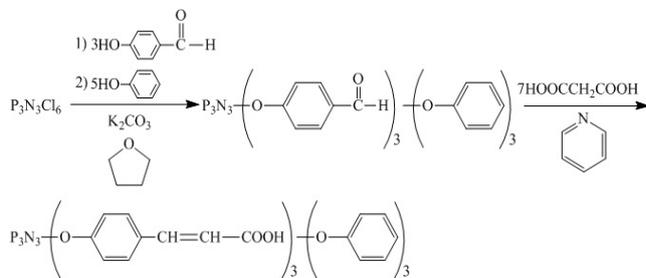


Рис. 1. Синтез трис[*m*-(β-карбокситенилфенокси)]трифеноксициклотрифосфазена

Первая стадия синтеза проводилась в два этапа. Вначале гексахлорциклотрифосфазен взаимодействовал со стехиометрическим количеством

пара-гидроксibenзальдегида, а затем в реакционную смесь добавлялся избыток фенола. Реакция велась при температуре кипения растворителя. На второй стадии формильные группы промежуточного продукта вступали в реакцию конденсации с малоновой кислотой в среде пиридина при его температуре кипения. Синтезированный продукт представляет собой порошкообразное вещество белого цвета. Строение полученного карбоксилциклофосфазена было подтверждено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. На ¹H ЯМР-спектре (рис. 2) отсутствует сигнал протонов формильных групп, что свидетельствует о полноте протекания конденсации по Дебнеру:

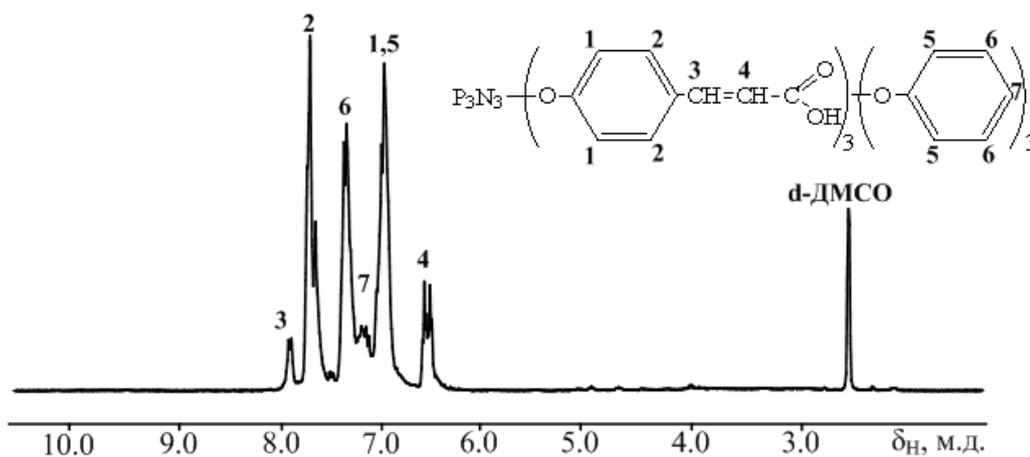


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр гексакис[*m*-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

На MALDI-TOF масс-спектре (рис. 3) виден сигнал соединения с молекулярной массой 904, которая соответствует молекулярной массе целевого продукта, что также подтверждает полноту протекания реакции конденсации. Однако на спектре также присутствуют сигналы с молекулярной массой 834 и 974, что говорит о статистическом характере замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на стадии его взаимодействия с пара-гидроксibenзальдегидом с образованием смеси ди-, три- и тетраарилоксициклотрифосфазенов.

Полученный трикарбоксилсодержащий арилоксициклофосфазен показал полное совмещение с промышленной эпоксидной смолой марки ЭД-20 при 130 °С за 10 минут. Была оценена огнестойкость данной композиции. Оценка показала, что композиция является негорючей и, согласно ГОСТ 28157-89 относится к высшей категории стойкости к горению. Также была оценена адгезия полученной композиции к стали по ГОСТ 14759-69 методом сдвига. В результате был получен когезионный разрыв, причем при введении фосфазена когезионная прочность возросла с $\sigma_{\text{кот}} = 4$ до 11 МПа.

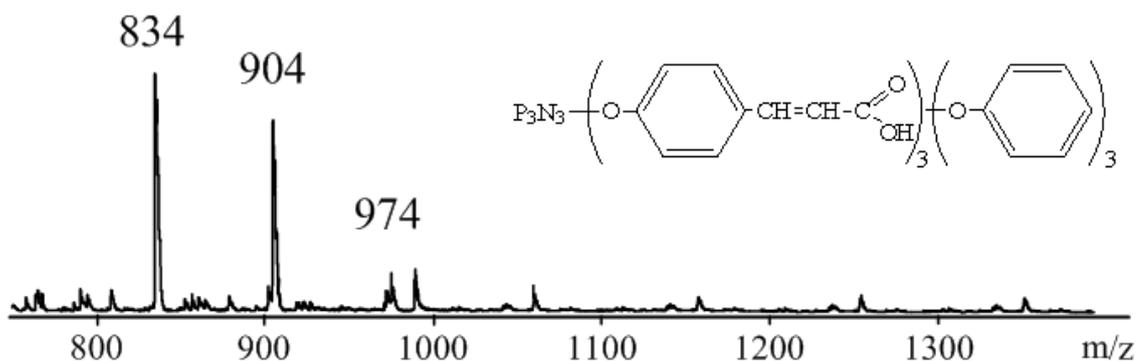


Рис. 3. MALDI-TOF масс-спектр гексакис[*m*-(β-карбокситенил-фенокси)]циклотрифосфазена

Таким образом можно сделать вывод, что фосфазены как модификаторы-отвердители, за счет содержания в них большого количества атомов азота и фосфора, значительно повышают негорючесть промышленных эпоксидных смол. Благодаря присутствию карбоксильных групп улучшается адгезия к металлам, поэтому полученное соединение можно использовать для разработки новых клеящих составов с улучшенными эксплуатационными качествами, а наличие кратных связей может обеспечить возможность сополимеризации с различными мономерами. Также, в силу биоинертности фосфазенов, полученный продукт может быть использован в стоматологии для получения новых пломбирочных композиций, причем его молекулярная масса потенциально должна обеспечить оптимальные вязкость и степень усадки композиции.

Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Биличенко Ю.В. Полигидроксиариллоксифосфазены на основе дифенилолпропана // Химическая промышленность сегодня. — 2008. — №. 3. — С. 27-28.
2. Киреев В.В. Синтез и модификация олигоариллоксифосфазенов на основе 4,4-дигидроксифенил-2, 2-пропана // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2011. — Т. 53. — №. 7. — С. 1142-1149.
3. Бредов Н.С. Эпоксидирование эвгенольных циклотрифосфазеновых производных // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22. — №. 4 (84). — С. 86-90.
4. Чистяков Е.М. Метакриловые производные олигомерных ариллоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2008. — Т. 22. — №. 5 (85). — С. 101-103.
5. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных ариллоксифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23. — №. 5 (98). — С. 75-77.
6. Терехов И.В. Модификаторы промышленных эпоксидных смол на основе карбоксилсодержащих фосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26. — №. 11. — С. 46-50.
7. Терехов И.В. Модификация эпоксидных материалов функциональными ариллоксифосфазенами // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов: тезисы докладов 4-й международной конференции Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, посвященной 80-летию со дня рождения П.Д. Саркисова (Москва, 24-25 октября 2012 г.). — Москва, 2012. — С. 168-169.
8. Терехов И.В. Синтез ариллоксифосфазенов с амино- и гидроксигруппами // Успехи в химии и химической технологии. — 2012. — Т. 26. — №. 4 (133). — С. 106-109.
9. Терехов И.В. Гекса-пара-аминофеноксифосфазен в качестве отвердителя-модификатора эпоксидных смол // Пластические массы. — 2014. — №. 3-4. — С. 18-20.
10. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксиметилфеноксифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2012. — Т. 54. — №. 8. — С. 1330-1335.
11. Nikovskii I.A. Phosphazene-Containing Ligands and Complexes on Their Base // Russian Journal of General Chemistry. — 2018. — V. 88. — №. 3. — P. 474-494.
12. Чистяков Е.М. Синтез и структура гекса-пара-ацетамидофеноксифосфазена // Журнал общей химии. — 2012. — Т. 82. — №. 6. — С. 906-909.
13. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органоксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения // Химическая промышленность сегодня. — 2010. — №. 10. — С. 26-31.
14. Чистяков Е.М. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2013. — Т. 55. — №. 6. — С. 718-718.
15. Чистяков Е.М. Синтез органо-неорганических гибридных олигомеров для стоматологии // Успехи в химии и химической технологии. — 2010. — Т. 24. — №. 2 (107). — С. 85-89.
16. Оллок Г. Фосфоразотистые соединения: Издательство «Мир». М. 1976. С. 563.
17. Chistyakov E.M. Synthesis and properties of hexakis-(β -carboxyethylphenoxy) cyclotriphosphazene // Journal of Molecular Structure. — 2017. — V. 1148. — P. 1-6.
18. Панфилова Д.В. Синтез карбоксильных производных циклотрифосфазена // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31. — №. 11 (192).
19. Панфилова Д.В. Синтез карбоксилциклотрифосфазенов // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32. — №. 6. — С. 59-61.

УДК 621.311, 544.6

Колобкова К. Б.

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ БРОМАТ-АНИОНОВ В КИСЛОЙ СРЕДЕ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Колобкова Ксения Борисовна, магистрант кафедры полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

e-mail: kolobkova.kseniya@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

В работе изучается процесс электровосстановления бромат-анионов с целью получения оптимальных параметров (кинетических – константы скорости реакции) для увеличения энергоэффективности данной реакции. Для получения кинетических характеристик варьировали концентрацию кислоты (3,5 М, 4 М и 4,5 М серной кислоты) при фиксированной концентрации бромата. Измерение хроноамперограмм проводилось в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Ключевые слова: проточная редокс-батарея (ПРБ), водородно-броматная проточная редокс-батарея, электровосстановление бромат-анионов, хроноамперометрия, константа скорости электровосстановления бромат-анионов.

ELECTROREDUCTION OF BROMATE ANIONS IN THE ACIDIC MEDIUM: THE REACTION RATE CONSTANT STUDY

Kolobkova K. B.

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

In this work, the process of bromate anion reduction is studied in order to obtain optimal parameters (kinetic - reaction rate constants) to increase the energy efficiency of this reaction. The measurements were carried out in an acidic medium with different concentrations of acid in a three electrode cell by the chronoamperometric method.

Key words: flow redox battery (FRB), hydrogen bromate flow redox battery, electro-reduction of bromate anions, chronoamperometry, rate constant of electro-reduction of bromate anions.

Проточные редокс-батареи (ПРБ) являются перспективными источниками энергии в современной электроэнергетике. Они представляют собой перезаряжаемые химические источники тока и используются в комплексе с естественными источниками электроэнергии: солнечной или ветровой [1]. Такие батареи способны запасать энергию от данных источников в солнечную или ветреную погоду и отдавать накопленную энергию, когда это необходимо, например, ночью, в облачную или безветренную погоду. Водородно-броматные ПРБ по сравнению с существующими ванадиевыми ПРБ и водородно-бромными ПРБ могут обладать значительно лучшей энергоемкостью благодаря шестиэлектродному процессу электровосстановления бромат-анионов [2].

В работе исследуется центральный катодный процесс для одной из перспективных конструкций таких батарей – процесс электровосстановления бромат-анионов в кислых средах. Для проведения экспериментальных измерений были использованы следующие вещества: бромат натрия (NaBrO_3) 99% х.ч. марки «Sigma Aldrich», концентрированная серная кислота (H_2SO_4) 93,64%, х.ч. марки «Сигма Тек», из которых были приготовлены растворы 0,1

М бромата в тридистиллированной воде с разными концентрациями (3,5 М, 4 М и 4,5 М) серной кислоты.

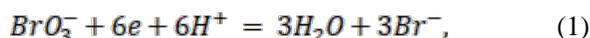
Все измерения проводились в инертной среде аргона в стандартной трехэлектродной ячейке, рассчитанной на объем 20 мл и сконструированной так, чтобы объемы вспомогательного, рабочего и электрода сравнения были пространственно разделены. В качестве рабочего электрода использовался платиновый макроэлектрод с диаметром рабочей поверхности 1 мм. Рабочий электрод предназначен для проведения электрохимической реакции электровосстановления бромат-анионов. Вспомогательный электрод представляет собой электрод с платиновой фольгой для обеспечения большой плотности тока. Он предназначен только для пропускания тока через рабочий электрод. Электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод Ag/AgCl/KCl (насыщенный), имеющий потенциал по шкале хлоридсеребряного электрода 0,222 В. Электрод сравнения имеет двухключевую конструкцию. В верхней части электрода находится серебряная проволока и насыщенный раствор хлорида калия, в

нижней электролит той же концентрации, как и в объеме раствора.

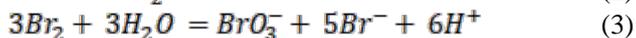
Перед началом эксперимента проводилась подготовка поверхности рабочего электрода. Для этого поверхность электрода сначала зачищалась с помощью суспензии алмазов с разным размером кристаллитов. Затем электрод обрабатывался спиртом для удаления ПАВ, входящих в состав суспензии. После чего помещался в ультразвук для удаления остаточных частиц алмазов с поверхности электрода в кислоте той же концентрации, как и в рабочем растворе.

Трехэлектродная ячейка снабжена отдельным вводом для пропускания инертного газа – аргона и откачивания воздуха с помощью вакуумного насоса. Для обеспечения инертной атмосферы ячейка попеременно вакуумировалась и заполнялась аргоном для наилучшего удаления кислорода из системы. Аргон высокой чистоты (99,9%, марки «Линде Газ Рус») подавался из баллона. Раствор в ячейке интенсивно перемешивался с помощью магнитной мешалки, что также способствовало удалению кислорода. Перед измерениями мешалка отключалась, и они проводились без перемешивания.

Электровосстановление бромат-анионов протекает по следующей схеме:



которая идет как гетерогенная электрохимическая реакция (2) на электроде и гомогенная химическая реакция в объеме (3):



Для определения стационарных токов электровосстановления бромат-анионов в кислой среде, необходимо знать, какое количество брома (зависит от потенциала разомкнутой цепи) находится на поверхности электрода. Для этого с помощью потенциостата Autolab 302N («Metrohm», Швейцария) измеряется зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени с длиной цикла 60 секунд (рис. 1).

Используя уравнение Нернста и уравнение материального баланса, можно вычислить количество брома в системе. Материальный баланс бромосодержащих частиц (4):

$$c_{\text{tot}} = 2c_{\text{Br}_2} + c_{\text{BrO}_3^-} \quad (4)$$

Уравнение Нернста (5) для реакции (1):

$$E = E^0 - \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{BrO}_3^-]^2} \quad (5)$$

После преобразований уравнений (4) и (5) получено квадратное уравнение, решение которого будет отражать концентрацию брома в системе (6):

$$x_{1,2} = \frac{4c + \frac{1}{b} \pm \sqrt{8c + \frac{1}{b^2}}}{8} \quad (6)$$

На рисунке 1 видно, что первый цикл существенно отличается от остальных. Это отличие характеризуется наличием брома в исходном растворе (при смешении компонентов самопроизвольно образуется небольшое его количество).

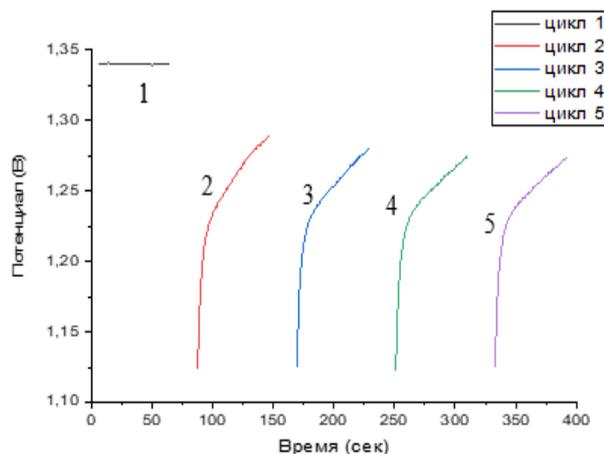


Рис. 1. Зависимость потенциала разомкнутой цепи от времени для раствора 0,1 М NaBrO₃+3,5 М H₂SO₄

Типичная зависимость тока от времени (хроноамперограмма) при потенциале 0,5 В для растворов 0,1 М бромата натрия в серной кислоте показана на рисунке 2. Видно, что второй и последующие циклы накладываются друг на друга, а первый смещается. Это смещение также связано с наличием брома в исходной системе. Похожие кривые, как на рисунке 1 и 2, наблюдались также для растворов других концентраций.

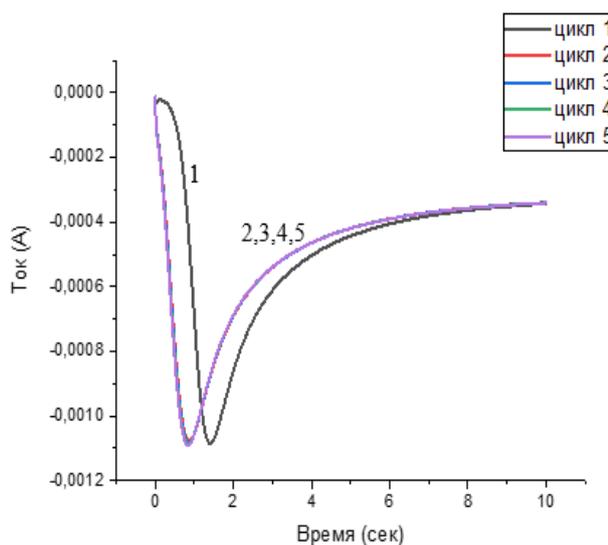


Рис. 2. Зависимость тока от времени (хроноамперограмма) 0,1 М NaBrO₃+3,5 М H₂SO₄

Вышеописанные измерения проводились при однократной подготовке ячейки: вакуумировании с заполнением аргоном и одновременном перемешивании. Также была проведена серия экспериментов для определения влияния параметров подготовки ячейки на концентрацию брома в системе. Перед измерением потенциала разомкнутой цепи и снятии хроноамперограммы для раствора определенной концентрации проводилась такая же процедура подготовки. Следующее измерение проводилось на том же растворе, но при вакуумировании и заполнении аргоном без перемешивания. Последнее измерение было без предварительной подготовки. Полученные хроноамперограммы для данного раствора накладывались друг на друга во всех случаях, из чего следует, что предварительного однократного создания инертной среды в системе достаточно для получения сходящихся результатов.

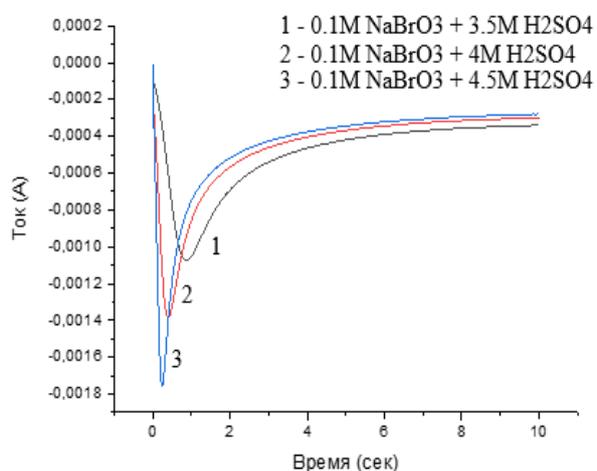


Рис. 3. Зависимость тока от времени (хроноамперограмма) для второго цикла для растворов различных концентраций

Было проведено систематическое исследование растворов 0,1 М бромата натрия с различной концентрацией серной кислоты (3,5 М, 4 М и 4,5 М) хроноамперометрическим методом. На рисунке 3 показано, что при увеличении концентрации кислоты уменьшается время достижения пика и значение тока в пике возрастает.

Таким образом, в работе показано значительное влияние одного из центральных параметров системы - концентрации кислоты - на скорость гомогенной реакции конпропорционирования (3) в объеме раствора при электровосстановлении бромат-анионов.

Список литературы

1. Cho K. T., Tucker M. C., Weber A. Z. A Review of Hydrogen/Halogen Flow Cells // *Energ. Tech.* 2016. V. 4. P. 655.
2. Tolmachev Y. V., Piatkivskyi A., Ryzhov V. V., Konev D. V., Vorotyntsev M. A. Energy Cycle Based on a High Specific Energy Aqueous Flow Battery and its Potential Use for Fully Electric Vehicles and for Direct Solar-to-Chemical Energy Conversion // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 2711.

УДК 547.260.2

Колпинская Н.А., Юдаев П.А., Чистяков Е.М.

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГЕЛЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Колпинская Наталья Александровна, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: kelpik96@mail.ru;

Юдаев Павел Александрович, аспирант кафедры химической технологии пластических масс;

Чистяков Евгений Михайлович, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

В работе описаны методы получения гелей поливинилового спирта реакцией сшивания с использованием трех сшивающих агентов, а именно: эпихлоргидрина, борной кислоты и глутарового альдегида. В результате работы был выбран оптимальный сшивающий агент, подобраны подходящие условия проведения реакции.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, эпихлоргидрин, борная кислота, глутаровый альдегид, гелеобразование.

SYNTHESIS OF GRANULATED POLYVINYL ALCOHOL GEL

Kolpinskaya N.A., Yudaev P.A., Chistyakov E.M.

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

The work describes methods for producing polyvinyl alcohol gels by crosslinking using three crosslinking agents, namely, epichlorohydrin, boric acid and glutaraldehyde. As a result, the optimal crosslinking agent was chosen, suitable reaction conditions were selected.

Key words: polyvinyl alcohol, epichlorohydrin, boric acid, glutaraldehyde, gelation.

Поливиниловый спирт представляет собой полярный, гидрофильный, водорастворимый и биоразлагаемый полимер. Гели поливинилового спирта, полученные химическим сшиванием, привлекают внимание исследователей за счет высокой степени набухания в воде, низкой токсичности, хорошей биосовместимости [1], что делает возможным применение их в биомедицине в качестве биоматериалов для искусственных почек и поджелудочной железы [2], сенсоров глюкозы [3], контактных линз [4], восстановления сухожилий [5], систем контролируемой доставки лекарств и белков [6,7]. Например, авторы работы [8] использовали поливиниловый спирт, сшитый глутаровым альдегидом, для контролируемого высвобождения теofilлина. Было установлено, что увеличение содержания поливинилового спирта и уменьшение содержания глутарового альдегида способствует росту коэффициента диффузии и скорости высвобождения теofilлина. В 2018-ом году группой итальянских ученых были синтезированы гели поливинилового спирта и хитозана, содержащие 1 и 3 мас.% лигнина. Сообщается, что 1 мас.% лигнина повышает термические и механические свойства гелей, а также придает гелям активность против штаммов бактерий E.coli и S.aureus [8]. Авторами работы [9] было установлено, что гели на основе поливинилового спирта и β -циклодекстрина также обладают антибактериальной активностью и подходят для доставки плохо растворимых в воде лекарств [9]. Стоит отметить, что поливиниловый спирт, сшитый различными реагентами, может выступать в качестве носителя промышленно и медицински важных веществ.

Авторами работы [10] было предложено использовать поливиниловый спирт, сшитый дикарбоновыми кислотами, в качестве носителей антибиотиков. Кроме того, гели на основе поливинилового спирта находят широкое применение при очистке воды. Так, например, в работе [11] поливиниловый спирт, сшитый сульфоновой кислотой, использовали в качестве фильтрующей мембраны для удаления стронция из загрязненной воды.

Для получения гранулированного геля поливинилового спирта были проведены реакции сшивания тремя различными реагентами: эпихлоргидрином в щелочной среде, борной кислотой и глутаровым альдегидом в кислой среде.

Экспериментальная часть

Синтез 1. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружали поливиниловый спирт марки ВF-06 (0,0945 моль; 4,16 г), дистиллированную воду (25 мл) и нагревали исходную смесь до температуры 100 °С. В стакане объемом 50 мл готовили раствор гидроксида натрия (0,02835 моль; 1,134 г) в 3 мл воды. После полного растворения поливинилового спирта содержимое колбы охлаждали до 80 °С и при постоянном перемешивании приливали раствор NaOH. Через 10 минут в колбу добавляли толуол (50 мл). При интенсивном перемешивании загружали эпихлоргидрин и вели реакцию при температуре 80 °С в течение 3 ч.

Синтез 2. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружали поливиниловый спирт (0,0945 моль; 4,16 г), дистиллированную воду (25 мл) и

нагревали исходную смесь до температуры 100 °С. В стакане объемом 50 мл при температуре 50 °С растворяли борную кислоту (0,02835 моль; 1,134 г) в 5 мл воды. После полного растворения поливинилового спирта, содержимое колбы охлаждали до 80 °С и в колбу добавляли толуол (50 мл). При перемешивании загружали раствор борной кислоты и вели реакцию при температуре 80 °С в течение 3 ч.

Синтез 3. В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружали поливиниловый спирт (4,16 г, 0,0945 моль), дистиллированную воду (25 мл) и нагревали исходную смесь до 100 °С. После полного растворения поливинилового спирта, раствор охлаждали до комнатной температуры, приливали толуол (50 мл) и добавляли глутаровый альдегид (4 мл). При перемешивании загружали 8 капель

концентрированной соляной кислоты и вели реакцию при 25 °С в течение 3 часов.

Обсуждение результатов

Общая схема реакции поливинилового спирта с эпихлоргидрином представлена на рисунке 1.

В процессе проведения реакции поливинилового спирта с эпихлоргидрином, добавление к реакционной смеси щелочи привело к выделению полимера и его дальнейшей неконтролируемой агломерации с образованием неоднородного комка полимера.

При сшивании ПВС борной кислотой, реакция сопровождалась выпадением твердого порошка, который впоследствии налипал на стенки сосуда и на лопасти мешалки. Общая схема процесса выглядит следующим образом (рис.2).

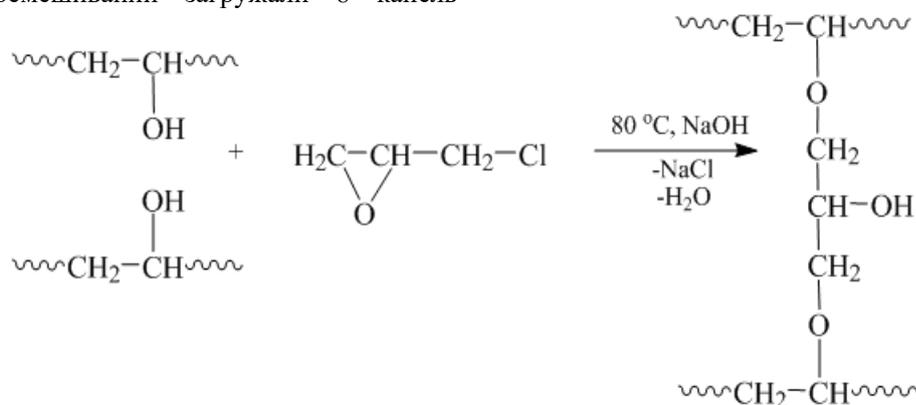


Рис.1. Схема реакции сшивания поливинилового спирта с использованием эпихлоргидрина

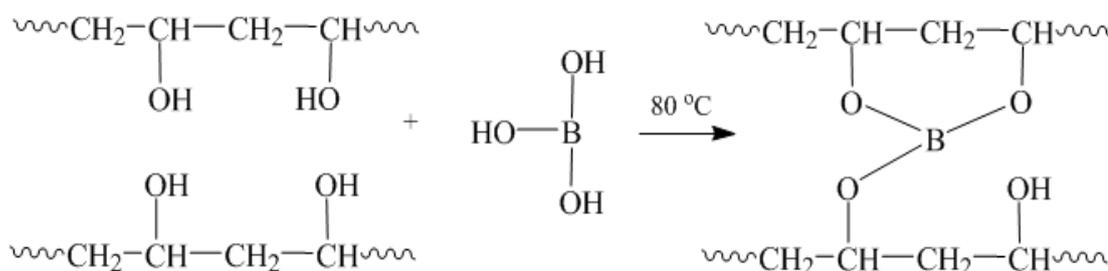


Рис. 2. Схема реакции сшивания поливинилового спирта борной кислотой

Добиться получения гранулированного геля поливинилового спирта удалось с использованием в качестве сшивающего агента глутарового альдегида в количестве 10 моль% по отношению к гидроксильным группам полимера. Схема реакции представлена на рисунке 3.

Получение гранул проводили с использованием верхнеприводной пропеллерной мешалки. Размер гранул регулировали скоростью вращения мешалки. Для образования гранул средним диаметром равным 2,5 мм скорость вращения мешалки равна 900 об/мин (рис. 4).

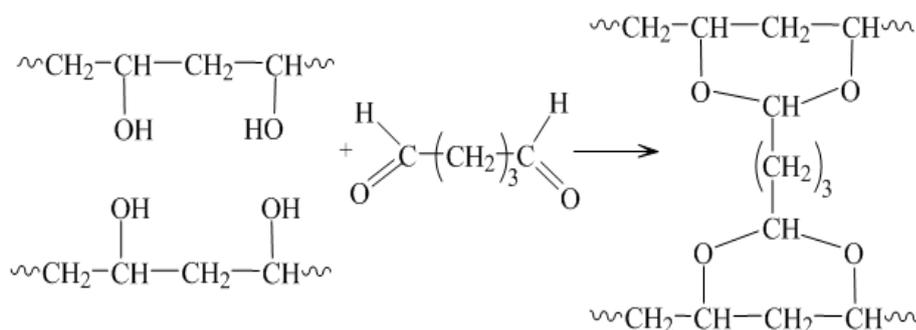


Рис.3. Схема реакции сшивания поливинилового спирта глутаровым альдегидом



Рис.4. Гранулы поливинилового спирта, сшитого глутаровым альдегидом

Выводы

В процессе изучения способов сшивания поливинилового спирта различными реагентами установлено, что наилучшим среди сшивающих агентов, таких как эпихлоргидрин, борная кислота и глутаровый альдегид, является последний, так как при его использовании удалось добиться получения гранулированного геля поливинилового спирта.

Список литературы

1. Al-Sabagh A.M., Abdeen Z. Preparation and characterization of hydrogel based on poly (vinyl alcohol) cross-linked by different cross-linkers used to dry organic solvents // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2010. Vol. 18. № 4. – P. 576-583.
2. Burczack K., Gamian E., Kochman A. Long-Term in vivo Performance and Biocompatibility of Poly(vinyl alcohol) Hydrogel Microcapsules for Hybrid Type Artificial Pancreas // *Biomaterials*. – 1996. Vol. 17. – P. 2351-2356.

3. Immobilization of Glucose Oxidase with the Blend of Regenerated Silk Fibroin and Poly(vinyl alcohol) and its Application to a 1,1'-Dimethylferrocene-Mediating Glucose Sensor / Liu Y.C. [et al.] // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 1997. Vol. 62. – P. 105-117.
4. Poly (vinyl alcohol) Hydrogels as Soft Contact Lens Material / Hyon S.H. [et al.] // *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. – 1994. Vol. 5. – P. 397-406.
5. Kobayashi M., Toguchida J., Oka M. Development of the shields for tendon injury repair using polyvinyl alcohol-hydrogen (PVA-H) // *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and Korean Society for Biomaterials*. – 2001. Vol. 58. – P. 344-351.
6. Kim C.J., Lee P.I. Composite Poly (vinyl alcohol) Beads for Controlled Drug Delivery // *Pharmaceutical Research*. – 1992. Vol. 9. – P. 10-16.
7. Satish C.S., Satich K.P., Shivakumar H.G. Hydrogels as controlled drug delivery systems: Synthesis, crosslinking, water and drug transport mechanism // *Indian journal of pharmaceutical sciences*. 2006. Vol. 68. P. 133-140.
8. Yang W. Polyvinyl alcohol/chitosan hydrogels with enhanced antioxidant and antibacterial properties induced by lignin nanoparticles // *Carbohydrate polymers*. – 2018. Vol. 181. – P. 275-284.
9. Pooresmaeil M., Namazi H. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/ β -cyclodextrin/GO-Ag nanocomposite with improved antibacterial and strength properties // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2018. – P. 1-10.
10. Степин С. Г., Дикусар Е. А. Набухание поливинилового спирта, сшитого предельными дикарбоновыми кислотами // *Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации: материалы 70-й науч. сес. сотр. ун-та*. – 2015. – С. 174-175.
11. A high-strength polyvinyl alcohol hydrogel membrane crosslinked by sulfosuccinic acid for strontium removal via filtration / Yoon J. Y. [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2019. Vol. 7. – P. 102824.

УДК 667.621.6

Кузнецова И.О., Гребенева Т.А., Баторова Ю.А., Василенко О.А., Савельев А.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Кузнецова Ирина Олеговна, магистрант 1 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: ira.kuzya100@yandex.ru;**Гребенева Татьяна Анатольевна**, к.х.н., с.н.с., АО «Препрег-СКМ», Москва, Россия;**Баторова Юлия Александровна**, инженер, АО «Препрег-СКМ», Москва, Россия;**Василенко Оксана Анатольевна**, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;**Савельев Артём Валерьевич**, магистрант 1 курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучено влияние введения полиизоцианатов на реологические свойства эпоксидных композиций, дан анализ полученных результатов экспериментальных исследований и сделан вывод о возможности применения созданного связующего в технологии Sheet Mould Compound (SMC) для получения полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, реологические характеристики, полиизоцианаты, SMC.

STUDY OF THE EFFECT OF POLYISOCYANATE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE EPOXY BINDER

Kuznetsova I.O., Grebeneva T.A., Batorova J.A., Vasilenko O.A., Savelyev A.V.

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

JSC "Prepreg-SKM", Moscow, Russia

In this article the influence of the introduction of polyisocyanates on the rheological properties of epoxy compositions is studied, the analysis of the results of experimental studies is given and the conclusion is made about the possibility of using the created binder in the technology Sheet Mould Compound (SMC) to obtain polymer composite material.

Key words: epoxy binder, rheological characteristics, polyisocyanates, SMC.

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) – многокомпонентные системы, состоящие, из полимерного связующего и армирующего наполнителя. Уникальные свойства ПКМ, которые можно легко варьировать в зависимости от назначения и сферы применения изделий на их основе, объясняют интерес к данным материалам и их широкое распространение в различных областях современной промышленности [1].

На данный момент разработаны различные технологии получения ПКМ с использованием полимерных связующих, среди которых метод **Sheet Mould Compound (SMC)** является весьма перспективным.

SMC-препрег – листовой материал, изготавливаемый непрерывным способом на специальных установках. В его состав входят: термореактивное связующее, дисперсные наполнители и армирующие волокна. Готовый SMC-препрег поступает на дозревание и только через некоторое время становится годным для переработки. SMC-технология привлекательна невысокой стоимостью производства и быстротой изготовления изделий, характеризующихся высокой износостойкостью поверхности, а также возможностью получения конечных изделий любой формы без дополнительной обработки [1].

В настоящее время для получения SMC-материалов используют полиэфирные и винилэфирные связующие [1,2]. Однако, перспективным для SMC-технологии является применение связующих на основе эпоксидных смол.

Использование эпоксидного связующего обеспечивает для SMC-изделий более высокие физико-механические характеристики по сравнению с полиэфирными и винилэфирными связующими, что в свою очередь значительно расширяет области применения данного материала [3].

В качестве модификаторов реологических свойств эпоксидных связующих часто используют полиизоцианаты. Полиизоцианаты – это органические соединения, содержащие функциональную группу $-N=C=O$, которая реагирует с гидроксильными и эпоксидными группами эпоксидных олигомеров по механизму, представленному на рисунке 1.

Вследствие протекания указанных реакций, происходит изменение вязкости эпоксидного связующего [4].

Цель работы: разработка эпоксидного связующего с регулируемыми реологическими характеристиками для SMC-технологии, изучение влияния введения полиизоцианатов на реологические характеристики создаваемых эпоксидных композиций.

Экспериментальная часть

Для приготовления эпоксидного связующего использовали различные эпоксидные смолы на основе бисфенола-А (с массовой долей эпоксидных групп 23,0 – 25,0 %), аминный отвердитель, полиизоцианат как модификатор реологических характеристик и глицерин. В композициях полиизоцианат к глицерину брали в соотношении 2:1.

процессе отверждения, что свидетельствует о завершении взаимодействия эпоксидного связующего с полиизоцианатом. Таким образом, SMC-препрег на основе композиции №2 эпоксидного связующего удовлетворяет требованиям короткого производственного цикла SMC-технологии.

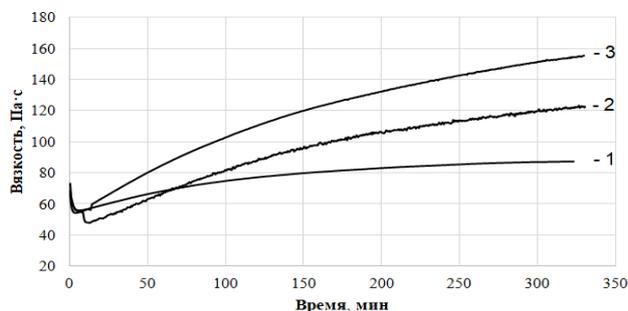


Рис. 2. Изменение вязкости образцов эпоксидного связующего, модифицированного полиизоцианатами, от времени при изотермической выдержке при температуре 35 °С: 1 – 3% масс. полиизоцианата; 2 – 5% масс. полиизоцианата; 3 – 7% масс. полиизоцианата

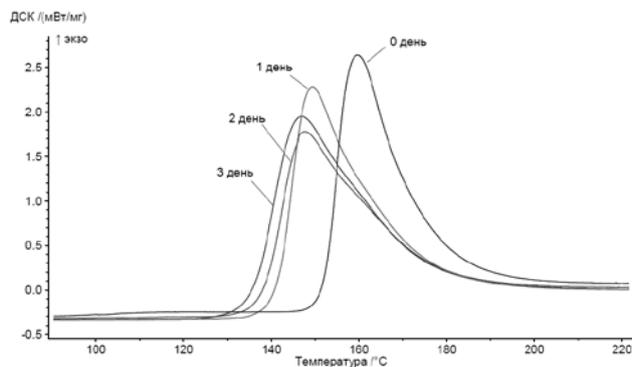


Рис. 3. Кривые ДСК отверждения эпоксидного связующего состава №2 с 5% масс. полиизоцианата. Скорость нагрева образцов при испытании – 10 °С/мин, атмосфера – азот

На основании проведенных исследований было показано, что с увеличением количества вводимого полиизоцианата возрастает скорость нарастания вязкости эпоксидного связующего во времени и конечное значение вязкости прямо пропорционально содержанию полиизоцианата в композиции.

Предположено, что время дозревания SMC-препрега будет увеличиваться с ростом содержания полиизоцианата в составе связующего, и изменением содержания полиизоцианата в составе эпоксидного связующего возможно варьировать длительность производственного цикла SMC-изделия.

Эпоксидное связующее с содержанием полиизоцианата 5% масс. (композиция № 2) обладает наиболее оптимальными показателями реологических характеристик и временем производственного цикла, что делает ее весьма перспективной для использования для SMC-технологии.

Список литературы

1. ООО «Татнефть-Пресскомполит». Перспективное направление // Композитный мир. – 2013. № 5. С. 16-19.
2. Сокольская М.К., Колосова А.С., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Связующие для получения современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 10. – С. 290-295.
3. Чурсова Л.В., Гребенева Т.А., Панина Н.Н., Цыбин А.И. Полимерные связующие для композиционных материалов строительного назначения, // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2015. – №8. – С. 13-17.
4. Морев Ф. В., Прокопчук Н. Р., Крутько Э. Т. Модифицирование эпоксиановых смол полиизоцианатами //Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – №4. – С. 88-91.

УДК 678.5

Кулиев К.Д., Шерышев М.А., Синюков Д.О.

СИСТЕМА ОХЛАЖДЕНИЯ В ПРЕСС-ФОРМЕ

Кулиев Константин Дмитриевич, магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: kuliev_96@inbox.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

Синюков Денис Олегович, магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;

В данной статье проведён анализ стандартных систем охлаждения для малогабаритных пресс-форм, а также специальные системы охлаждения, использующиеся в формах с повышенной степенью безопасности с труднодоступными местами.

Ключевые слова: литье под давлением, пресс-форма, охлаждающая система, дефект.

COOLING SYSTEM IN PRESS FORM

Kuliev K.D., Sheryshev M.A., Sinuykov D.O.

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

This article analyzes the standard cooling systems for small-sized molds, as well as a special cooling system that provides a high degree of security and hard-to-reach places.

Keywords: injection molding, press-form, defect, cooling system.

Ни одна современная пресс-форма не обходится без системы охлаждения. Качество готовых изделий значительно зависит от системы охлаждения формы [1]. Так, при высокой температуре литья:

1. Улучшается качество поверхности, а также блеск изделия из пластмассы;
2. Структура выходит менее ориентированный, в следствие чего уменьшаются внутренние напряжения;
3. Уменьшается склонность к растеканию в напряжённом состоянии под воздействием агрессивных сред;
4. Появляется повышенная стабильность размеров изделия в процессе эксплуатации.

Низкая температура формы уменьшает: различие по размерам отливаемых изделий, усадку и коробление, а также цикл литья готовых изделий.

Стоит обратить внимание на то, что с хорошей системой охлаждения время цикла уменьшится, а это играет очень важную экономическую роль: чем больше циклов выполнит форма, тем дешевле будут стоить конечные изделия.

На данный момент существует ряд требований для системы охлаждения:

- Можно прокладывать каналы для системы охлаждения в обеих частях формы: подвижной и неподвижной. На их расположение влияет нахождение формирующих полостей и наличие свободного места для их прохождения. Чем ближе будут расположены каналы, тем выше будет их действенность.
- Каналы охлаждения могут проходить через плоскость сопряжения деталей или располагаться непосредственно в теле построения.

- Существуют разные типы каналов охлаждения: радиальные, криволинейные, прямолинейные, пересекающиеся и ступенчатые.

- Подвод воды к форме осуществляется через резиновые шланги, укрепленные на штуцерах формы.

Рассмотрим наиболее часто встречающиеся конструктивные варианты охлаждающих систем – каналные, полостные, и комбинированная системы.

При изготовлении плоских прямоугольных изделий с гнездами, расположенными в ряд, стоит использовать систему каналного типа. Они представляют из себя, как правило, сквозные каналы, заканчивающиеся резьбовыми каналами, в которые вворачивают ниппели. В такой системе шлангами возможно создавать различные комбинации направлений потоков хладагента. На рис. 1 можно увидеть пример изделия, охлаждаемого многоканальной формой и её основной недостаток – равномерное распределение температур затруднительно, так как может привести к короблению [2].

Если из-за неправильного контроля системы охлаждения сломается вешалка – будут не такие критичные последствия, как если неожиданно сломается рулевое колесо. Поэтому к таким изделиям предъявляют высокие требования по эксплуатационным характеристикам.

Для этого создаются и разрабатываются новые методы по улучшения систем охлаждения, которые позволили бы обеспечить оптимальное время цикла и распределение температуры по всей поверхности формы.

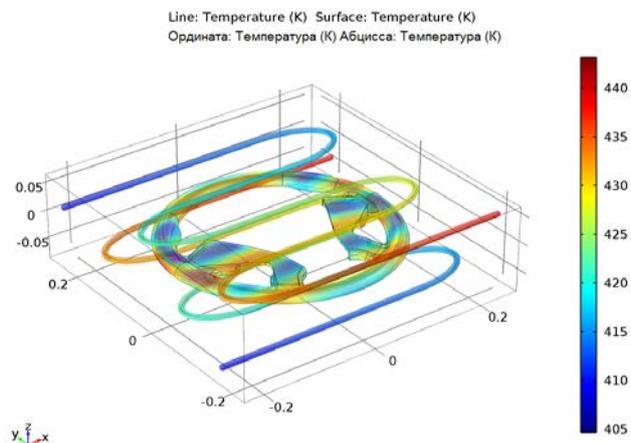


Рис. 1. Распределение температуры в полиуретановом рулевом колесе

Для поддержания более равномерного распределения температур можно использовать вариант работы либо с самой формой каналов, либо используя в труднодоступных местах вкладыши из металлов с высокой теплопроводностью для улучшения отвода теплоты, также можно рассмотреть вариант изготовления самих деталей формы из таких деталей. Так, для данной формы возможно использование алюминия для создания формы, результаты такой замены можно увидеть на рис. 2.

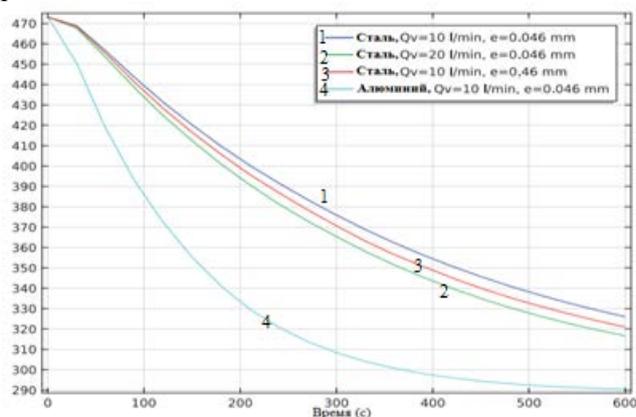


Рис. 2. Изменение средней температуры полиуретанового рулевого колеса в зависимости от различных параметров.

Стоит отметить, что наибольшую роль в качестве охлаждения играет именно теплопроводность материала, нежели расход охлаждающей жидкости или шероховатость каналов.

Не менее важна и форма каналов. Так, для высоких пуансонов наиболее выгодным является использование системы охлаждения со сложной траекторией. В пуансоне выполнен спиральный канал с вводом жидкости в его центральной части и отводом на периферии.

Комбинирую все эти методы по улучшению цикла охлаждения пресс-формы, получают всевозможные контуры охлаждения для различных изделий.

Список литературы

1. SPBPlasr.ru // Система охлаждения пресс-формы. URL: <https://spbplast.ru/sistemaohlag.html> (дата обращения 20.05.19)
2. Comsol // Моделирование охлаждения пресс-формы для литья под давлением. URL: <https://www.comsol.ru/blogs/simulating-injection-mold-cooling/> (дата обращения 21.05.19)

УДК 623.444:[677.4+678.7]

Куприянова Е.В., Морозова Т.В., Дворцевая А.М., Аристов В.М.

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ КОМПОЗИТНОГО ШЛЕМА ПРИ УДАРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Куприянова Елена Владимировна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс, ведущий конструктор отделения АО «ЦНИИСМ»;

e-mail: elena.kupreanova@yandex.ru;

Морозова Татьяна Владимировна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс, инженер 1 категории АО «ЦНИИСМ»;

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г.Хотьково, ул.Заводская, 1.

Дворцевая Анастасия Миркаримовна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс;

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технология переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

Проектирование противоударного композитного шлема включает наряду с задачей обеспечения минимального прогиба тонкой оболочки необходимость снижения трещиностойкости, а также сохранение технологичности механической обработки. Введение дискретного наполнителя позволяет композитному материалу эффективно сопротивляться росту трещин, увеличивая при этом вязкость связующего и, в большинстве случаев, затрудняя обработку поверхности шлема. Проведен поиск возможных наполнителей, а также выполнен подбор пластификаторов, что позволило получить модифицированное эпоксидное связующее с повышенной трещиностойкостью.

Ключевые слова: трещиностойкость, противоударный шлем, композитный материал, связующее, полимерный наполнитель.

MODIFICATION OF THE EPOXY RESIN FOR INCREASING CRACKING RESISTANCE OF COMPOSITE HELMET AT IMPACT

Kupriyanova E.V., Morozova T.V., Dvortsevaya A.M., Aristov V.M..

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

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

Designing a shockproof composite helmet includes, together with the task of ensuring the minimum deflection of the thin shell, the need to reduce crack resistance, as well as preserve the manufacturability of treatment. The introduction of discrete filler allows the composite material to resist the crack effectively, increasing the viscosity of the binder and, in most cases, complicating treatment of the helmet. A search for possible fillers was performed, and plasticizers were selected, which allowed to get a modified epoxy binder with increased crack resistance.

Keywords: crack resistance; shockproof helmet; composite material; binder; polymeric filler

Введение

Противоударные шлемы, изготовленные из органопластиков на основе эпоксидного связующего, демонстрируют ряд преимуществ по сравнению с литьевыми аналогами. Поликарбонатные шлемы, широко используемые в настоящее время в войсках специального назначения, являются довольно громоздкими и не обеспечивают достаточную защиту от низкоскоростных осколков и открытого пламени. В тоже время, органопластики показывают хорошую ударостойкость при различных скоростях воздействия.

Проектирование противоударного композитного шлема включает наряду с задачей обеспечения минимального прогиба оболочки требование по трещиностойкости, а также технологичности при проведении механической обработки поверхности.

Ударное воздействие на оболочку шлема приходится не в направлении армирования, а в трансверсальном направлении, где свойства материала в значительной мере определяются свойствами связующего и границы раздела. Распространение трещины происходит, главным образом, между слоями армирующих волокон, поэтому основная часть энергии удара расходуется на разрушение матрицы и межфазного слоя.

Из литературных источников известно несколько способов повышения трещиностойкости композитного материала. Один из них – введение термопластичной составляющей, например, полисульфона, в термореактивное связующее, что позволяет получать материал с повышенной ударостойкостью [1]. Повышение трещиностойкости может быть объяснено двухфазной структурой связующего, образуемой в процессе отверждения [2]. Однако модификация термопластом неизбежно

приводит к увеличению пластичности образующегося полимера и, в итоге, к увеличению деформации и прогиба при ударе, что применительно к противоударным шлемам крайне нежелательно.

Еще один известный способ повышения ударостойкости - введение дисперсного наполнителя в матрицу композитного материала. Примером может служить введение волластонита в эпоксидное связующее, повышающее ударостойкость за счет сложной поверхности дискретных частиц минерала [3].

Основной фактор, с которым связано изменение ударостойкости при наполнении частицами, как и при модифицировании термопластами, – это изменение структуры приповерхностных слоев, в которых формируются трещины и происходят процессы разрушения.

Недостатком этих двух способов модификации является то, что вязкость композиций резко возрастает.

Интересным является введение дискретного наполнителя в систему «волоконно-связующее». И хотя в этом случае места соприкосновения трех различных фаз могут стать центрами концентрации напряжений, подбор компонентов может позволить варьировать свойства композитного материала.

Таким образом, поиск возможных наполнителей, а также подбор активных растворителей для снижения вязкости модифицированного эпоксидного связующего с повышенной ударостойкостью, является достаточно актуальным и сложным.

Методы испытания

Методика испытания защитных шлемов по ГОСТ 12.4.128-83 предусматривает проверку механической прочности при нанесении вертикального удара с энергией 80 Дж на специальном испытательном стенде. При этом не допускается образование сквозных трещин и вмятин на корпусе.

Дополнительно был проведен замер длины несквозных трещин, образованных при ударе с энергией 30 Дж, а также измерения прогиба оболочки при ударе с помощью пластилинового блока, удаленного от внутренней поверхности оболочки на 20 мм, что соответствует минимальному расстоянию до головы пользователя.

Вязкость связующего определялась с помощью чашечного вискозиметра по ГОСТ 33452-2015.

Технологичность механической обработки определялась методом испытания на абразивный износ по ГОСТ 11012-2017.

Материалы

Так как были получены достаточно хорошие результаты при испытаниях на стойкость к высокоскоростному воздействию осколков образцов на основе арамидных тканей, пропитанных

эпоксидным связующим, дальнейшие исследования проводились именно на этих композициях. В качестве основного армирующего материала была выбрана арамидная ткань саржевого переплетения 3/3 арт. 86-282.

Композитные оболочки для проверки ударостойкости были изготовлены методом контактного формования при давлении 2 атм.

Повышение вязкости дисперсных систем в некоторых случаях связано с несимметричной формой частиц дисперсной фазы. Замечено, если форма частиц близка к сферической, аномалии вязкости значительно меньше [4]. Поэтому на первом этапе исследования в качестве дисперсного наполнителя были использованы сферические полиэтиленовые микрогранулы размером 100-150 мкм. Содержание наполнителя в связующем составило 2%. Для регулирования реологических свойств связующего был использован активный разбавитель Лапроксид БД (НТЦ ООО «НПП «Макромер»).

Сравнительные испытания на ударостойкость были проведены на полусферических оболочках, изготовленных на основе арамидной ткани и эпоксидного связующего: ЭД-20, Лапроксид 702, Лапролат 803, ПЭПА (структура №1); ЭД-20, Лапроксид БД, Лапролат 803, ПЭПА (структура №2); ЭД-20, Лапроксид 702, Лапролат 803, ПЭПА, наполнитель (структура №3); ЭД-20, Лапроксид БД, Лапролат 803, ПЭПА, наполнитель (структура №4). Поверхностная плотность композитных образцов составила от 1,8 до 2,0 кг/м².

Результаты испытаний и их обсуждение

Испытания на ударостойкость показали существенные различия в поведении защитных структур.

Так, введение наполнителя в эпоксидное связующее снизило размер трещины на 15%, прогиб оболочки при этом практически не изменился.

При введении наполнителя и одновременной замене активного растворителя в структуре №4 размер трещины сократился по сравнению со структурой №1 в четыре раза, а прогиб при ударе снизился на 30%. При замене активного растворителя в структуре №1 без наполнителя существенных изменений замечено не было. На рисунке 1 показан внешний вид испытанных оболочек.

Вязкость эпоксидного связующего при введении микрогранул полиэтилена в количестве 2% увеличилась в 1,5 раза, а при одновременной замене активного растворителя на Лапролат БД практически не изменилась. Однако равномерное нанесение связующего с наполнителем на арамидную ткань было крайне затруднительным.

Структуры №2, №3 и №4 показали низкую технологичность при механической обработке.

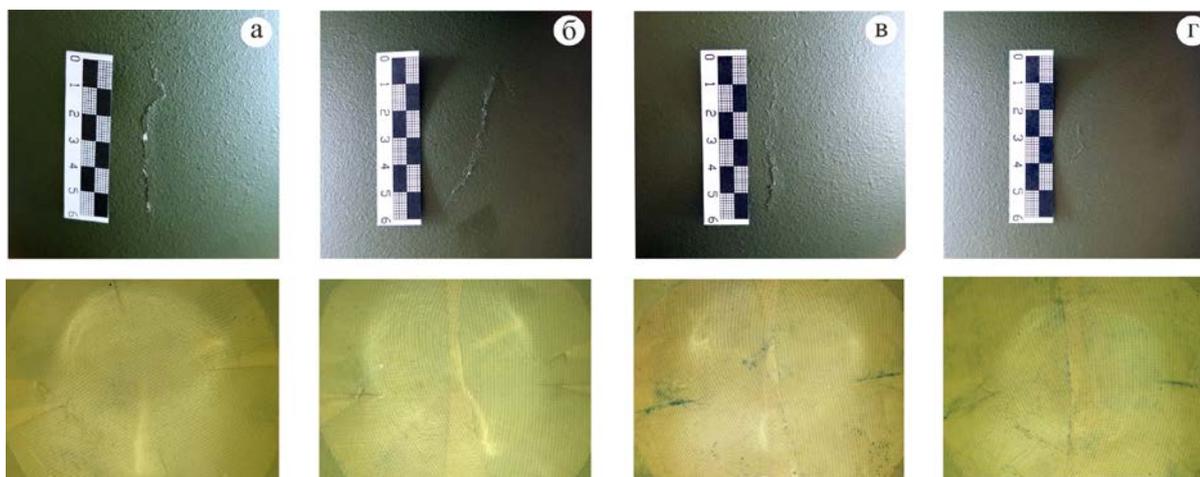


Рис.1. Сравнение величины трещины на наружной поверхности (сверху) и пятна деформации на внутренней поверхности (снизу) при ударе по оболочке шлема с энергией 30 Дж:
а – связующее без наполнителя (структура №1); б – связующее с растворителем (структура №2); в – связующее с наполнителем (структура №3); г – связующее с растворителем и наполнителем (структура №4)

Для большинства микроразмерных наполнителей прочность на границе частица-матрица значительно меньше прочности разрушения самой частицы, поэтому частицы наполнителя практически не деформируются вместе с полимерным связующим. Поэтому большее значение имеет работа образования новой поверхности при межфазном разрушении.

При слишком высокой адгезии наполнителя к полимерной матрице образование трещин в ней происходит раньше, чем образование новой поверхности на границе раздела с наполнителем. В случае применения полиэтиленовых микрогранул из-за низкой адгезии наполнителя к матрице работа, затрачиваемая на образование новой поверхности, минимальна, что должно приводить к образованию большого количества микротрещин уже при небольшой нагрузке. Однако в случае введения микрогранул в композицию «эпоксидное связующее - арамидная ткань» этого не происходит.

Трещины, образующиеся при нагружении композитного материала, возникают в первую очередь в местах дефектов матрицы – пор и отслоений. Одной из возможных причин улучшения характера разрушения может быть снижение количества микропор, неизбежно возникающих в упрочненном волокнами композитном материале за счет заполнения пустот микрочастицами.

Еще одной причиной упрочнения системы «эпоксидное связующее - арамидная ткань» может быть то, что растущие трещины при встрече с частицами наполнителя ветвятся, и разрастание трещины до критических размеров не происходит, то есть требуется дополнительная затрата энергии на образование новой поверхности.

Работа будет продолжена в части дальнейшего исследования физико-механических характеристик полученного модифицированного связующего, а также поиска путей снижения вязкости и повышения технологичности при обработке готового изделия.

Выводы

1. Было предложено модифицированное эпоксидное связующее с добавлением 2% микрогранул полиэтилена с одновременной заменой активного растворителя на Лапролат БД для композитного материала на основе арамидной ткани.

2. Испытания на ударостойкость образцов на основе модифицированного связующего показали снижение размера трещины в четыре раза и прогиба отформованной оболочки на 30%.

Список литературы

1. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия модифицированных эпоксидов к волокнам. М.: ТОРУС ПРЕСС. – 2018. – 216 с.
2. Сопотов Р.И. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфирсульфона на термомеханические свойства эпоксисаминного связующего// Успехи в химии и химической технологии.– Том XXIX. – 2015. – №10. – С.25-27.
3. Баурова Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учеб. пособие. – М.: МАДИ. – 2016. – 264 с.
4. Громаков Н.С. Дисперсные системы и их свойства: Учебное пособие по коллоидной химии. – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та. – 2015. – 91 с.

УДК 667.6

Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю.

ПОДБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ АКТИВНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СПОСОБНОСТИ К НАБУХАНИЮ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Лвин Ко Ко, аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: luyangyi2041@gmail.com;

Пелясова Дарья Александровна, магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

На основе теории по электроосаждению покрытий и набуханию полимерных пленок была определена степень набухания кадмий-полимерных покрытий. В ходе работы было показано, что важным аспектом проведения исследования степени набухания является выбор подходящего для данной полимерной системы растворителя. Степень набухания зависит от степени сшивки, к основным параметрам которой относится средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сшивки полимерной сетки покрытий.

Ключевые слова: кадмий-полимерные покрытия, степень набухания, степень сшивки, масса покрытия, напряжение, термодинамически активный растворитель.

THE SELECTION OF THERMODYNAMICALLY ACTIVE SOLVENT FOR THE STUDY OF THE SWELLING CAPACITY CADMIUM-POLYMER COATINGS

Lwin Ko Ko, Pelyasova D.A., Kvasnikov M.Y.

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

Based on the theory of electrodeposition of coatings and swelling of polymer films, the degree of swelling of cadmium polymer coatings was determined. During the work it was shown that an important aspect of the study of the degree of swelling is the choice of a suitable solvent for the polymer system. The degree of swelling depends on the degree of crosslinking, the main parameters of which include the average molecular weight of the chain enclosed between the nodes of the crosslinking of the polymer coating grid.

Key words: cadmium-polymer coatings, swelling degree, degree of crosslinking, coating weight, voltage, thermodynamically active solvent.

Трехмерные полимеры, полученные методом катодного электроосаждения, образуют единую пространственную сетку и содержат узлы сшивки, образованные химическими связями. Сетчатые полимеры, содержащие узлы сшивки химической природы, обычно нерастворимы ни в каких растворителях (хотя проявляют способность к набуханию).

Причиной набухания является диффузия низкомолекулярного растворителя в сетку высокомолекулярного соединения. Между макромолекулами полимера обычно имеются небольшие пространства, размер которых соизмерим с размером молекул растворителя. Благодаря этому молекулы низкомолекулярной жидкости достаточно быстро проникают в пространства между макромолекулами, раздвигая молекулярные цепи. Обычно набухание – избирательное явление, то есть полимер набухает в жидкостях, близких к нему по химическому строению [1,2].

Для полимеров характерны две стадии протекания процесса растворения в низкомолекулярной жидкости. На начальной стадии полимер увеличивается в объеме за счет поглощения

паров жидкости, таким образом происходит самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом (набухание). На второй стадии протекает уже растворение полимера [3].

При сорбции полимером низкомолекулярного вещества молекулы растворителя могут проникать между элементами высокомолекулярного вещества (межструктурное набухание), либо внутрь (внутрипористое набухание). Как следствие процесс поглощения вызывает изменение структуры, увеличение объема или массы без потери микроскопической однородности. Так, в научной литературе было отмечено, что значение объема ВМС при набухании может увеличиваться до 1000-1500 %.

На практике при исследовании покрытий в лакокрасочной промышленности очень важно знать способность полимеров к набуханию в различных жидких и парообразных средах, которая оценивается по степени набухания. Степень набухания выражается отношением количества поглощенной

полимером жидкости (или ее пара) к единице объема или массы полимера [4,5].

В настоящей работе предложено исследование покрытий методом равновесного набухания в парах растворителя. Наибольшая эффективность метода определяется правильным выбором растворителя - насколько велико сродство этого полимера к выбранному растворителю. К основным параметрам сетки, характеризующим степень сшивания полимера, относятся средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сшивки полимерной сетки покрытий. Зная среднюю молекулярную массу отрезка цепи, заключенную между узлами сшивки, можно сделать вывод о густоте сетки полимерного покрытия. В данной работе был проведен подбор термодинамически активного растворителя с помощью метода равновесного набухания в различных растворителях с известной степенью когезии. Лучшим считался такой растворитель, в котором степень набухания максимальна при условии отсутствия теплового эффекта смешения и изменения объема системы.

В качестве исследуемых покрытий были выбраны кадмий-полимерные для изучения их

способности к набуханию и сравнения с полимерными покрытиями с целью выяснить среднюю молекулярную массу отрезка цепи, заключенного между узлами сшивки, обоих видов покрытий.

С целью выбора термодинамически активного растворителя, проводилось равновесное набухание в следующих растворителях, с известной степенью когезии: бутилцеллозольве, тетрагидрофуране и диметилформамиде.

В таблицах 1-3 представлены данные по набуханию кадмий-полимерного покрытия в различных растворителях. Степень набухания может быть определена весовым или объемным методом. Весовой метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и в вычислении степени набухания α по формуле 1.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (1)$$

где m_0 – навеска исходного полимера, г
 m – навеска набухшего полимера, г

Таблица 1. Набухание кадмий-полимерного покрытия в бутилцеллозольве

Масса пластины до окрашивания, г	Масса пластины после окрашивания, г	Масса покрытия, г	День	Масса набухшего покрытия, г	Степень набухания (α)
0,3124	0,3539	0,0415	1	0,0049	0,118
			3	0,0099	0,239
			5	0,0139	0,335
			7	0,0153	0,369
			9	0,0153	0,369

Таблица 2. Набухание кадмий-полимерного покрытия в тетрагидрофуране

Масса пластины до окрашивания, г	Масса пластины после окрашивания, г	Масса покрытия, г	День	Масса набухшего покрытия, г	Степень набухания (α)
0,3861	0,4282	0,0423	1	0,0008	0,0189
			3	0,0015	0,0355
			5	0,0018	0,0426
			7	0,0020	0,0473
			9	0,0021	0,0497

Таблица 3. Набухание кадмий-полимерного покрытия в диметилформамиде

Масса пластины до окрашивания, г	Масса пластины после окрашивания, г	Масса покрытия, г	День	Масса набухшего покрытия, г	Степень набухания (α)
0,3412	0,3824	0,0412	1	0,0014	0,0339
			3	0,0026	0,0631
			5	0,0031	0,0752
			7	0,0032	0,0776
			9	0,0032	0,0776

По данным из таблиц 1-3 были построены графики зависимости степени набухания кадмий-полимерного покрытия в различных растворителях от времени (рис. 1).

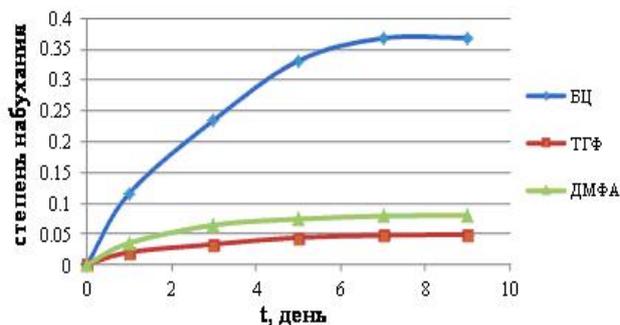


Рис. 1. Кинетика набухания кадмий-полимерного покрытия в различных растворителях

Максимальное набухание покрытий наблюдалось в парах бутилцеллозолява, следовательно, это наиболее подходящий с точки зрения термодинамики растворитель для этой системы покрытий. В течение 6 дней покрытие набухло, и в конечном итоге масса набухшего покрытия вышла на постоянное значение.

Таким образом, был подобран оптимальный растворитель, с помощью которого в дальнейшем сравнивали набухание кадмий-полимерного и полимерного покрытий, - бутилцеллозоляв.

Пластины с отвержденными полимерным и кадмий-полимерным покрытиями были взвешены на аналитических весах и помещены в эксикатор, в пары бутилцеллозолява. Через каждые 24 часа в течение 10 дней измеряли количество поглощенного бутилцеллозолява. По формуле 1 рассчитали степень набухания покрытий и построили график зависимости данной величины от времени для полимерного и кадмий-полимерного покрытий (рис. 2).

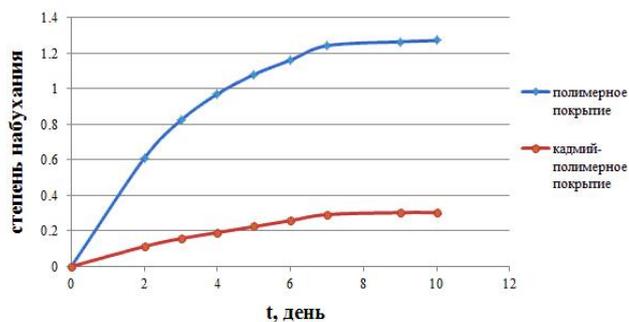


Рис. 2. Кинетика набухания полимерного и кадмий-полимерного покрытий в различных растворителях

Из представленной на рисунке 2 зависимости можно сделать вывод, что степень набухания кадмий-полимерного покрытия меньше степени набухания полимерного. Данный факт позволяет судить о степени сшивки полимерной сетки покрытий: очевидно, что степень сшивки кадмий-полимерного покрытия существенно больше степени сшивки полимерного покрытия.

Список литературы

1. Кузнецов А.К., Захаров И.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров». – 2007. – С. 49-53.
2. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 3. Практикум и задачи. – 1977. – 136 с.
3. Воюцкий С. С. Растворы высокомолекулярных соединений, 2 изд., М. – 1960. – 132 с.
4. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров (пер. с англ). Голландия, 1972. Под ред. А. Я. Малкина. - М.: Химия. – 1976. – 416 с.
5. ZhaoY., ChenW., YangY., YangX. et al. Swelling behavior of ionically cross-linked polyampholytic hydrogels in varied salt solutions // Colloid Polym. Sci. – 2007. – Vol. 285. –P. 1395-1400.
6. Budtova T. Navard P. Swelling kinetics of a polyelectrolyte gel in water and salt solutions. Coexistence of swollen and collapsed phases // Macromolecules. – 1998. – Vol. 31. – P. 8845-8850.

УДК 541.64:547.241

Лобова Ю.В., Лось Н.С., Кириллов В.Е., Зыонг Тьен Нгуен, Биличенко Ю.В.

МЕТАКРИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГИДРОКСИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ НА ОСНОВЕ РЕЗОРЦИНА

Лобова Юлия Валентиновна студент магистратуры 2 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: jlbva@rambler.ru;**Лось Наталья Сергеевна** студент магистратуры 1 года кафедры химической технологии пластических масс;**Кириллов Владислав Евгеньевич** студент бакалавриата 4 года кафедры химической технологии пластических масс;**Зыонг Тьен Нгуен** аспирант кафедры химической технологии пластических масс;**Биличенко Юлия Викторовна** к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Производные арилоксифосфазенов, за счет разнообразия функциональных групп, которые могут быть присоединены к органическим радикалам при атомах фосфора, обладают широким потенциалом применения во многих областях, в частности, в медицине. В настоящей работе осуществлен синтез гидроксиарилоксифосфазенов с использованием системы из двух несмешивающихся растворителей – пиридина и циклогексана, исследован способ получения метакриловых производных органофосфазенов.

Ключевые слова: хлорциклофосфазены, арилоксифосфазены, дифенолы, резорцин, глицидилметакрилат, метакриловые органофосфазены.

METACRYLIC DERIVATIVES OF HYDROXYARYLOXYPHOSPHAZENES BASED ON RESORCINOL

Lobova Yu.V., Los' N.S., Kirillov V.E., Ziong T.N., Bilichenko Yu.V.

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

Derivatives of aryloxyphosphazenes, due to the diversity of functional groups that can be attached to organic radicals at phosphorus atoms, have a wide potential for use in many fields, in particular, in medicine. In the present work, the synthesis of hydroxyaryloxyphosphazenes with using a system of two immiscible solvents, pyridine and cyclohexane, was carried out and a method of producing methacrylic derivatives of organophosphazenes was investigated.

Key words: chlorocyclophosphazenes, aryloxyphosphazenes, diphenols, resorcinol, glycidyl methacrylate, methacrylic organophosphazenes.

Индивидуальные хлорциклофосфазены обладают высокой химической активностью, однако они гидролитически неустойчивы и не могут найти должного применения, поэтому особый интерес представляют арилоксифосфазены, как в чистом виде, так и в качестве носителей различных функциональных групп. Гидроксиарилоксифосфазены (ГАрФ), благодаря высокой термической стойкости и негорючести, являются хорошими модификаторами, повышающими огнестойкость и улучшающими физико-механические свойства полимерных и олигомерных материалов [1].

За счет бифункциональности дифенолов и полифункциональности хлорциклофосфазенов синтез ГАрФ осложнен межмолекулярной сшивкой и образованием полимеров со сложной структурой [2]. Поэтому актуальной задачей является разработка методики и подбор оптимальных условий синтеза гидроксиарилоксифосфазенов на основе чистых дифенолов, в частности резорцина.

Эффективным методом модификации физических и химических свойств молекул органофосфазенов является использование ненасыщенных органических заместителей. На

сегодняшний день большое количество полимерных композитов содержат мономерную систему на основе глицидилметакрилата (ГМА), бис-ГМА или их вариаций. Такие композиты широко применяются в различных областях медицины, в том числе в стоматологии. Метакрилаты мало чувствительны к ингибированию кислородом, но их двойные связи обладают высокой реакционной способностью, поэтому могут возникать проблемы, связанные со временем их хранения [3].

Существует ряд способов получения гибридных полимерных материалов, содержащих метакрилатные группы, среди которых о-алкилирование гидроксиарилоксифосфазена ГМА в кислой среде и о-ацилирование Na-формы ГАрФ метакрилоилхлоридом.

Обладая хорошей совместимостью с основами стоматологических композиций и сродством с тканями зуба метакриловые производные органофосфазенов используются в качестве модификаторов пломбирочных составов [4].

Экспериментальная часть

Синтез гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена в среде пиридина и циклогексана. В колбу объемом 100

мл, снабженную магнитным перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали 1 г (0,0029 моль) гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) и 25 мл циклогексана. После полного растворения ГХФ к реакционной смеси добавляли 3,79 г (0,0345 моль) резорцина и 25 мл пиридина и нагревали до 90°C. Реакцию проводили в течении 2 часов. По окончании реакции смесь растворителей отгоняли при пониженном давлении, реакционную смесь растворяли в ледяной уксусной кислоте и высаждали в 1 л воды. Осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Продукт сушили при пониженном давлении до постоянной массы.

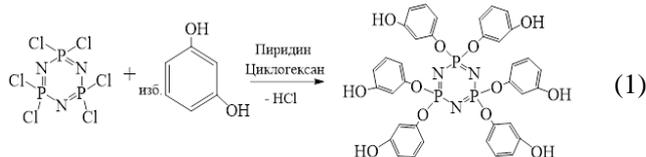
Синтез метакриловых производных на основе гексакис(3-

гидроксифенокси)циклотрифосфазена. В колбу объемом 100 мл, снабженную магнитным перемешивающим устройством и обратным холодильником, загружали раствор 1 г (0,0012 моль) гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазена в 45 мл диоксана и прикапывали 1,05 мл (0,00725 моль) глицидилметакрилата. В качестве катализатора использовали пиридин в количестве 0,1 мл. В качестве ингибитора полимеризации глицидилметакрилата использовали 0,02 г гидрохинона. Реакционную смесь нагревали при перемешивании до температуры 55°C и вели синтез в течение 9 часов. По окончании реакции диоксан отгоняли на вакуум-ротаторном испарителе, продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ применялись методы ^1H и ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ^{31}P и ^1H -ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» при частоте 81 и 200 МГц соответственно. MALDI-TOF масс-спектрометрию осуществляли на приборе Bruker Auto Flex II.

Обсуждение результатов

В качестве исходного фосфазена был выбран гидроксиарилорксифосфазен, синтезированный с использованием системы из двух несмешивающихся растворителей – пиридина и циклогексана, обладающих различной растворяющей способностью по отношению к исходным компонентам системы (реакция 1).



Целевой продукт реакции, а именно гексакис(3-гидроксифенокси)циклотрифосфазен, образуется при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин = 1:12, о чем свидетельствует синглет в области 10 м.д. на ^{31}P ЯМР спектре (рис.1).

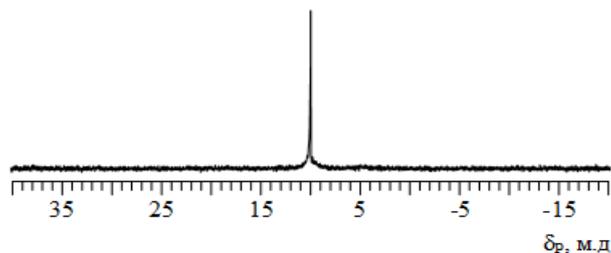


Рисунок 1 – ^{31}P ЯМР спектр ГАрФ, полученного в среде пиридина и циклогексана при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12 ($\tau = 2$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$)

Образование гексазамещенного производного ГХФ подтверждали методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 2).

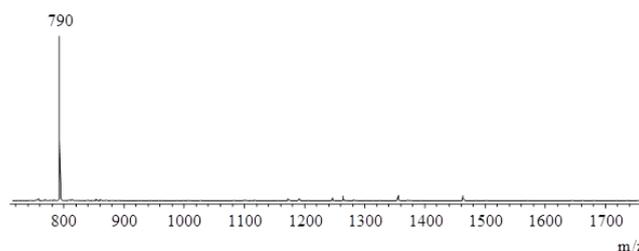
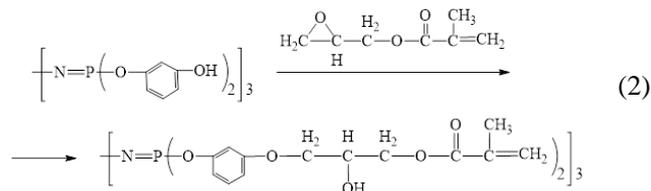


Рисунок 2 - MALDI-TOF масс-спектр продукта полученного в среде пиридина и циклогексана при исходном мольном соотношении ГХФ:резорцин 1:12 ($\tau = 2$ часа; $T = 90^\circ\text{C}$)

Ненасыщенные органофосфазены, содержащие различные функциональные группы, привлекают все большее внимание в связи с перспективами их использования для модификации органических полимеров и композиционных материалов [4]. Для осуществления реакции метакрирования и получения метакриловых производных был выбран глицидилметакрилат. В качестве катализатора были рассмотрены такие вещества как серная кислота, триэтиламин и пиридин. Однако наилучшие результаты и наибольший выход целевого продукта были получены в присутствии пиридина.

Метакриловые производные на основе резорцинового ГАрФ получали по реакции (2):



Глицидилметакрилат способен к термической радикальной полимеризации, поэтому в качестве ингибитора полимеризации был выбран гидрохинон. Полученный продукт был охарактеризован методом ^{31}P и ^1H -ЯМР спектроскопии.

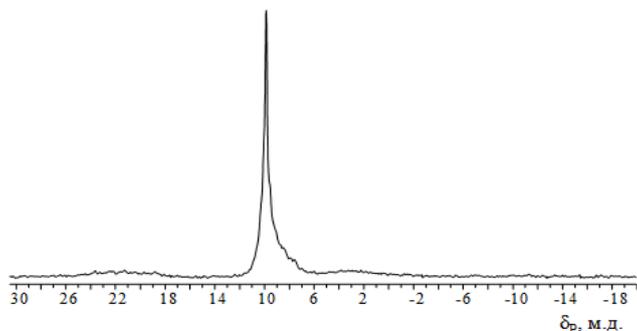


Рисунок 3 - ^{31}P ЯМР спектр продукта, полученного по реакции ГАрФ с ГМА в диоксане ($\tau = 9$ часов; $T = 55^\circ\text{C}$)

На ^{31}P ЯМР спектре (рис. 3) присутствует синглет в области 10 м.д., указывающий на то, что заместители при атомах фосфора сохраняются, а образование гексазамещенного метакрилового производного подтверждали методом ^1H ЯМР спектроскопии.

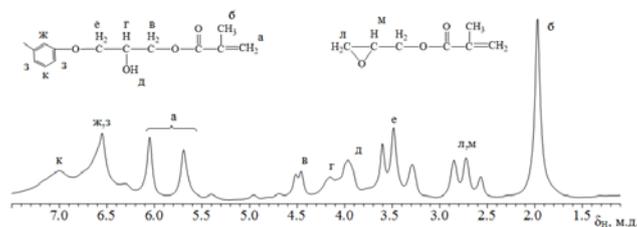


Рисунок 4 - ^1H ЯМР спектр продукта, полученного по реакции ГАрФ с ГМА в диоксане ($\tau = 9$ часов; $T = 55^\circ\text{C}$)

По данным ^1H ЯМР спектроскопии на спектре присутствуют все сигналы, относящиеся к протонам бензольного кольца (6,4-7,0 м.д.), протонам при двойной связи (5,5-6,1 м.д.) и сигналы в области от 3,4 до 4,6 м.д., характерные для протонов $-\text{CH}(\text{OH})-$

группы, образующейся при раскрытии оксиранового цикла в ходе реакции.

Однако сигналы в области 2,5–3,0 м.д. указывают на наличие в системе непрореагировавшего ГМА, который растворим в тех же растворителях, что и продукт. По этой причине его удаление представляет трудности, что является существенным недостатком данного способа метакрилирования.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0171 по теме: Разработка новых полимерных материалов на основе акриловых и эпоксидных связующих, модифицированных силоксановыми или фосфазеновыми наночастицами. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0171»

Список литературы

1. Gleria M., Jaeger R.D. Aspects of Phosphazene Research // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2001. V. 11. № 1. P. 1-45.
2. Medici A., Fantin G., Pedrini P. Functionalization of phosphazenes. 1. Synthesis of phosphazene materials containing hydroxyl groups // Macromolecules. 1992. V. 25. № 10. P. 2569-2574.
3. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems // European journal of oral sciences. 1997. V. 105. P. 97-116.
4. Киреев В.В., Чистяков Е.М., Филатов С.Н. Синтез и модификация олигоарилоксициклотрифосфазенов на основе 4,4'-дигидроксибензил-2,2'-пропана // Высокомолекулярные соединения, Серия Б. 2011. Т. 53. № 7. С. 1142-1149.

УДК 678.5.046

Малаховский С.С., Хлаинг Зо У, Репина А.А., Костромина Н.В.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА, УСТОЙЧИВЫЕ К ПОВЫШЕННЫМ УДАРНЫМ НАГРУЗКАМ

Малаховский Семён Сергеевич, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: v.vinchiguerra@mail.ru;

Хлаинг Зо У, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: hlaingzawoo50@gmail.com;

Репина Анастасия Анатольевна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: anre6556@gmail.com;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: nkostromina@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

В исследовании рассмотрены способы регулирования свойств эпоксидного олигомера поливинилацетатами, в частности поливинилформальэтилалем и поливинилбутиралем, определен комплекс физико-механических свойств разработанных связующих. Результаты проведенных исследований показали эффективность модификации поливинилацетатами композиций на основе эпоксидного связующего с целью получения материалов с улучшенными ударными характеристиками.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, поливинилформальэтилаль, поливинилбутираль, модификация, физико-механические свойства.

MODIFIED CONNECTORS BASED ON EPOXY OLIGOMER, SUSTAINABLE TO INCREASED SHOCK LOADS

Malakhovsky S.S., Hlaing Zo U, Repina A.A., Kostromina N.V.
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The study examined ways to regulate the properties of epoxy oligomer by polyvinyl acetals, in particular polyvinylformalethyl and polyvinyl butyral, and a set of physicomechanical properties of the developed binders. The results of the studies showed the effectiveness of polyvinylacetal modification of compositions based on epoxy resin in order to obtain materials with improved impact characteristics.

Keywords: epoxy oligomer, polyvinylformal ethyl, polyvinyl butyral, modification, physicomechanical properties.

Совмещение эпоксидных смол с полимерами других классов позволяет создавать широкий спектр материалов, удовлетворяющих самым разнообразным требованиям, предъявляемым в многочисленных отраслях промышленности. Представленная в современной научно-технической литературе информация по эпоксидным смолам, модифицированным поливинилацетатами, несмотря на всю полноту освещения соответствующей области знаний, тем не менее, носит отрывочный характер [1].

Для регулирования свойств эпоксидиановой смолы ЭД-20 были подобраны следующие модификаторы: поливинилформальэтилаль, поливинилбутираль. в качестве отвердителя – смесь линейных и ароматических аминов - отвердитель Арамин,

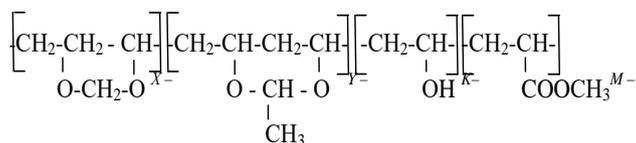
Высокопрочные термостойкие термопласты, используемые для упрочнения эпоксидной смолы, могут существенно повысить прочность на разрыв и ударные свойства эпоксидных смол, не снижая при этом их термостойкость или прочность и модуль упругости при растяжении. В большинстве случаев фазово-разделенные структуры получают, когда

эпоксидные системы модифицируют либо каучуками, либо термопластами [1-5].

Следует, однако, отметить, что не существует определенной точки зрения на оптимальную структуру отвержденных эпоксидно-термопластичных матриц, хотя большинство авторов предполагают, что фазовое разделение является одним из основных условий, необходимых для усовершенствования механических и теплостойких свойств.

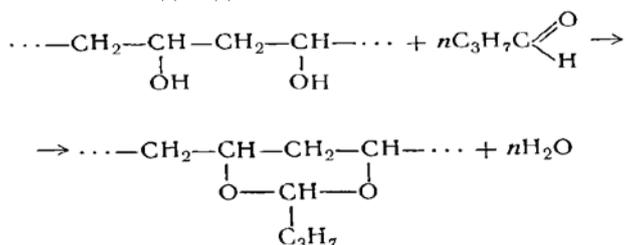
В работе для модификации эпоксидного олигомера использовали технический поливинилформальэтилаль (ВФ) и поливинилбутираль (ПВБ), применение которых преследовало строго заданную задачу: повышение ударных характеристик. Процесс введения поливинилформальэтилаля и поливинилбутираля в термореактивную матрицу осуществляли посредством его растворения в этиловом спирте.

Структурную формулу технического поливинилформальэтилаля можно представить в следующем виде:



где X = 39 - 47 мол. %;
 Y = 38 - 45 мол. %;
 K = 12 - 13 мол. %;
 M = 3 мол. %.

Поливинилбутираль (ПВБ) получают взаимодействием поливинилового спирта с масляным альдегидом:



Технический поливинилбутираль содержит 65 - 68% (масс.) винилбутиральных звеньев, 32 - 34 % звеньев поливинилового спирта и около 3% винилацетатных звеньев.

Цель работы - разработка связующих с улучшенными свойствами на основе эпоксидиановых соединений с регулируемыми технологическими и эксплуатационными характеристиками.

Оценка эффективности и оптимального количества модификаторов оценивалась по их влиянию на физико-механические свойства и степень отверждения. Изменяя концентрацию ВФ и ПВБ в композициях, можно проследить, как изменяются свойства в модифицированных системах (таблица 1).

Таблица 1. Влияние поливинилацеталей на физико-механические свойства связующих на основе ЭД-20

Композиция	Ударная вязкость, кДж/м ²	Прочность при изгибе, МПа	Прочность при сжатии, МПа
0 м.ч. модификатора	6,0	115	145
5 м.ч. ВФ	8,3	81,1	120
10 м.ч. ВФ	14,9	50,2	95
20 м.ч. ВФ	14,4	33,2	64
30 м.ч. ВФ	14,2	33,1	36
5 м.ч. ПВБ	4,7	95,2	113
7 м.ч. ПВБ	3,9	66,6	62
10 м.ч. ПВБ	7,2	26,3	50
20 м.ч. ПВБ	7,2	17,9	31

При добавлении поливинилформальэтилаля наблюдается возрастание ударной вязкости с максимальным значением при содержании ВФ 10 м.ч., которое на 150 % превышает ударную вязкость немодифицированного состава.

Поливинилбутираль оказывает менее выраженное влияние на ударную вязкость – максимальное значение ударной вязкости наблюдается при его содержании 10 м.ч., введение ПВБ до 10 м.ч. приводит к снижению ударных характеристик. Добавление модификаторов снижает прочностные характеристики при изгибе и сжатии. При содержании ВФ 5 м.ч. прочность при изгибе снижается на 30 %, прочность при сжатии – на 14 %. При введении 20 м.ч. ПВБ прочность при изгибе снижается на 17 %, при введении 5 м.ч. ПВБ прочность при сжатии снижается на 25 %.

Фазовое разделение в системах эпоксидный олигомер – поливинилацеталь может протекать двумя способами:

- развитие зародышей фазы, образованной поливинилацеталем;
- образование гетерогенной структуры с фрагментами, которые содержат преимущественно один из компонентов [5, 6].

Ударная прочность композиций зависит напрямую от фазового разделения, а точнее от того, по какому пути оно будет происходить [6]. При небольшом содержании поливинилацеталей (менее 10 м.ч.) модификатор будет являться дисперсной фазой, которая распределена в эпоксидном олигомере. При повышении содержания модификатора, по-видимому, происходит фазовая инверсия: фаза, которая содержит большое количество поливинилацетала станет непрерывной. Опираясь на литературные данные, можно сделать вывод, что улучшение ударных характеристик будет проявляться в системах благодаря разделению фаз [5-7].

Методом экстракции в системах, модифицированных поливинилацеталами, по содержанию золь- и гель-фракций определена степень отверждения систем. Полученные данные представлены на рисунке 1.

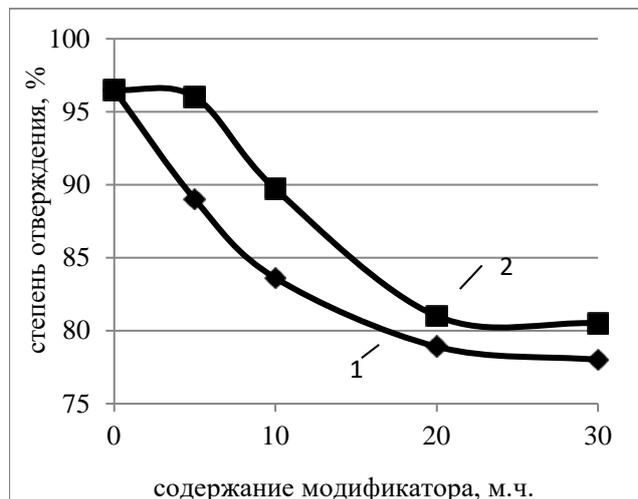


Рис. 1. График зависимости степени отверждения связующего на основе ЭД-20 от содержания модификатора: 1 – системы, модифицированные ВФ; 2 – системы, модифицированные ПВБ

На рисунке 1 наблюдаются уменьшение значений степени отверждения систем: ЭД-20+Арамин+ВФ (30 м.ч.) – на 17 %, ЭД-20+Арамин+ПВБ (30 м.ч) – на 20%.

Поливинилацетаты являются производными поливинилового спирта. Их получают конденсацией поливинилового спирта с карбонильными соединениями – альдегидами. Согласно имеющимся научно-техническим литературным данным, приблизительно 15 – 20 % гидроксильных групп поливинилового спирта не вступает в реакцию с альдегидом, следовательно, степень ацетилирования поливинилового спирта не превышает 80 - 85 %. Поливиниловый спирт, в свою очередь, получают гидролизом поливинилацетата, поэтому в поливинилацетатах обычно присутствует также 2 – 3 % ацетатных групп. В итоге поливинилацетаты можно представить в виде сополимеров, содержащих три вида функциональных групп: ацетальные, гидроксильные и ацетатные. Гидроксильные группы являются реакционноспособными при повышенных температурах и способны взаимодействовать со вторичными гидроксильными группами эпоксидной смолы. По-видимому, из-за пространственного фактора, а также в результате повышения вязкости систем, при повышенном содержании модификатора

в связующем происходит снижение степени отверждения.

Список литературы

1. Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпоксикаучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. – 2017. – № 5-6. – С. 9-13.
2. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Тузова С.Ю., Борносуд Н.В., Анпилогова В.С., Пиминова К.С. Изучение процесса отверждения композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и метафенилендиамина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №7. – С. 20-24.
3. Жиронкина Н.В., Павлова Г.А., Костенко В.А., Горбунова И.Ю. Влияние модификаторов полисульфона и полиэфиримида на процесс отверждения эпоксидного связующего // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 10 (179). – С. 28-30.
4. Сопотов Р.И., Зюкин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Дорошенко Ю.Е., Кравченко Т.П., Ильин В.И., Тузова С.Ю. Реокинетика отверждения эпоксидного олигомера эд-20, модифицированного полисульфоном и полиэфиримидом // Пластические массы. – 2015. – № 11-12. – С. 7-9.
5. Калинина Н.К., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Способы повышения химической стойкости композиционных материалов на основе эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. – № 5 (73). – С. 60-64.
6. Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальдегидом // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32-34.
7. Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxy modification with poly(vinyl acetate) and poly(vinyl butyral). i. structure, thermal, and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Science. – 2016. – Т. 133. – № 41. – С. 44081.

УДК 678

Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С.

УГЛЕПЛАСТИКИ В СОВРЕМЕННОМ МИРЕ: ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЯ

Малаховский Семен Сергеевич, магистрант кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: malakhovskii.ss@mail.ru

Панафидникова Анастасия Николаевна, магистрант кафедры «Материаловедение и технологии материалов»
НИИ «ВИАМ»,
e-mail: elka512@mail.ru;

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

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9.

В работе представлены сведения о полимерном композиционном материале – углепластике. Рассматриваются общие характеристики материала. Описаны методы получения полимерного материала. Приводятся области применения углепластика, их преимущества и недостатки. Отмечаются факторы, влияющие на физико-механические характеристики получаемого углепластика. Оценивается потенциал применения композиционного материала в авиационной промышленности.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, углепластик, препрег, области применения, композитный материал, утилизация.

CARBON FIBER REINFORCED PLASTIC IN THE MODERN WORLD: THEIR PROPERTIES AND AREA OF APPLICATION

Malakhovskiy S.S., Panafidnikova A.N., Kostromina N.V., Osipchik V.S.

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

Federal State Unitary Enterprise All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials

The paper presents an overview of the polymer composite material - carbon fiber reinforced plastic. The general characteristics of the material are considered. Described methods for producing polymeric material. Areas of application of carbon fiber reinforced plastic, their advantages and disadvantages. The factors affecting the physico-mechanical characteristics of the resulting carbon fiber reinforced plastic are noted. Estimated potential use of composite material in the aircraft industry.

Key words: polymeric composite materials, carbon fiber reinforced plastic, prepreg, applications, composite material, utilization.

Углепластики – высокопрочные композиционные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и в народном хозяйстве. Наблюдается непрерывное увеличение объема потребления углепластиков (УП) различного назначения из года в год, несмотря на другие композиционные материалы такие, как стеклопластики, органопластики и прочие волокнистые полимерные композиционные материалы (ВПКМ) [1]. Широкое распространение углепластики получили не только за высокие физико-механические показатели, но и из-за способности и возможности регулирования в широких диапазонах их эксплуатационных и электрофизических свойств [2,3].

На данный момент углепластики успешно конкурируют с металлами. Все больше изделий заменяются на ВПКМ в летательных аппаратах. Углепластики, например, заменяют тяжелые металлические узлы в конструкции крыла самолета. Их низкая плотность и возможность создания высокопрочного и высокомодульного материала – одни из главных преимуществ [4]. Экономическая целесообразность внедрения УП взамен

металлических деталей обуславливается также сравнительно низкими удельными затратами энергии на производство конструкционных и функциональных материалов и изделий [5].

Углепластики – многофазные гетерогенные системы, свойства которых зависят от свойств входящих компонентов и характера взаимодействия. При создании углепластика возможно прибегнуть к широкому спектру наполнителей на основе углеродных волокон – нити, жгуты, ткани и трехмерноармированные многослойные ткани. Однако даже на сегодняшний день стоимость исходного компонента – углеродного волокна – остается высокой, чем углепластики и проигрывают, например, стеклопластикам, где армирующий наполнитель стоит меньше углеродного [4].

Другой проблемой, которую можно увидеть в углепластике, – это проблема его утилизации. Основной путь решения проблемы утилизации ПКМ – это их вторичная переработка. Задача при утилизации ПКМ – извлечение армирующего углеродного наполнителя, который в дальнейшем может использоваться повторно при производстве полимерных композиционных материалов.

Сравнительно низкие значения прочности при сдвиге и удельной ударной вязкости также можно отнести к недостаткам УП на сегодняшний день. Для повышения прочности при сдвиге, например, применяют методы активирования поверхности углеродных волокон.

Отличительной особенностью полимерных композиционных материалов на основе углеродных волокон является высокая степень анизотропии упруго-прочностных характеристик. Наиболее высокие значения прочности и жесткости достигаются в композициях с однонаправленным расположением непрерывных волокон [6].

В производстве углепластиков в качестве связующих наибольшее применение нашли эпоксидные, фенолформальдегидные, эпоксициануратные, бисмалеинимидные, полиимидные и фталонитрильные смолы. Такие полимерные материалы благодаря наличию сырьевой базы, достаточно хорошим технологическим и физическими свойствами послужили основой для создания конструкционных [7] и функциональных углепластиков [8]. Широкий ассортимент создаваемых связующих (а также наполнителей) позволяет ученым, химикам и материаловедам создавать разнообразные изделия из УП, в зависимости, например, от требуемых физико-механических параметров или температуры эксплуатации (вплоть до 400°C кратковременно). Следует отметить также, что при создании углеродных полимерных композиционных материалов может быть задействована и термопластичная матрица, однако использование реактопластов, в частности, эпоксидных смол, имеет преимущества.

Известно большое количество технологий пропитки армирующих наполнителей связующим при создании углеродных полимерных композиционных материалов, основная задача которых заключается в создании условий наилучшего смачивания поверхности волокон наполнителя пропитывающим составом. Процессы пропитки условно можно подразделить на два вида: - традиционные, с изготовлением полуфабриката — препрега, семипрега, премикса и т.д.; - «директивные» или прямые, в которых процесс пропитки наполнителя осуществляется непосредственно в формирующей оснастке (VARTM, RFI, RTM и т.д.).

Самым распространенным способом изготовления ПКМ на сегодняшний день является препреговая технология. Традиционным способом изготовления препрегов на пропиточных установках является пропитка наполнителя окунанием в ванну с растворным связующим. В этом случае основными факторами, влияющими на качество пропитки, будут следующие: технологические свойства армирующих наполнителей (равновесный краевой угол

смачивания волокон, концентрация адсорбированных из окружающей среды низкомолекулярных веществ, толщина пропитываемого слоя, плотность волокон структуры армирующего наполнителя, коэффициент пористости и коэффициент проницаемости), вязкость связующего также является определяющим фактором пропитки [9]. Для производства углепластика по препреговой технологии существуют специальные машины: Coatema BL-2800, УПСТ-300.

В течение почти полувека углепластики внедрялись в конструкции самолетов, вертолетов и космических шаттлов. Это неудивительно: глобальный пассажиропоток растет, цены на авиабилеты снижаются, авиакомпании стараются сократить эксплуатационные расходы, в том числе и за счет снижения массы воздушных судов [10].

Однако область применения изделий из углепластика в аэрокосмической отрасли не ограничивает другие сферы их применений.

В настоящее время благодаря техническому прогрессу углепластики можно наблюдать в ветроэнергетической промышленности. Лопасть для ветряных турбин выполнена из стеклопластика, но изделия длиной более 45 метров имеют так называемое ребро жесткости по всей длине, которое выполнено из углепластика. Обеспечение требуемой жесткости без утяжеления изделия позволяет более эффективно производить электроэнергию.

В автомобилестроении каждый год растут объемы применения углепластика, но пока что далеко не в промышленных масштабах, а только для изготовления отдельных деталей автомобилей премиум класса: рамы, кузова (днища кузова) и полов автомобиля, элементы лицевой поверхности - бампер и крыша, приборные панели и детали экстерьера.

В профессиональном автомобильном спорте углепластик - это один из основных материалов при производстве корпусов суперкаров и болидов Формулы 1, обеспечивающий высокий предел упругости и прочности на разрыв. Углепластик способен поглощать большое количество энергии без значительной деформации даже при столкновениях на больших скоростях.

Широкое применение углепластика в индустрии спорта и отдыха обусловлено высокими показателями производительности, так как значительное снижение веса снаряжения имеет принципиальное преимущество в достижениях спортсменов. Профессиональные велосипедисты используют именно сверхлегкие велосипеды, выполненные из углепластика (велосипеды, теннисные ракетки, клюшки для гольфа, сноуборды, доски для серфинга и т.д.). На рисунке 1 изображены области применения углепластика.



Рис. 1. Области применения углепластика: А - медицинские протезы; Б - капот двигателя для BMW машин; В - хвостовое оперение в самолетах А380; Г - рама велосипеда

Помимо представленных применений углепластиков, не стоит забывать о таких сферах, как строительство, где развито армирование бетона углеродными жгутами, судостроение, производство баллонов высокого давления, труб, кабелей и многое другое.

Заключение

Полимерные композиционные материалы на основе углеволокна становятся все более востребованными в различных областях промышленности, поскольку технология их получения развивается стремительно. Уже сейчас углепластики в пять раз легче стали и до десяти раз прочнее. Однако это не предел — ведущие международные научно-исследовательские центры работают над совершенствованием характеристик углепластиков [11]. По словам специалистов, углепластики сохраняют лидерство в отечественном авиастроении (как в гражданском, так и в военных секторах), а также в остальных сферах применения.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т.2. №2. С.37-42.
2. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: сб. информ. материалов. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ,

2015. 720 с.

3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
4. Давыдова И.Ф., Кавун Н.С. Стеклопластики – многофункциональные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 253-260.
5. Молчанов Б.И., Гудимов М.М. Свойства углепластиков и области их применения // Авиационная промышленность. 1997. №3-4. С.58-60.
6. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №6. С. 231-242.
7. Платонов А.А., Душин М.И. Конструкционный углепластик ВКУ-25 на основе однонаправленного препрега // Труды ВИАМ. 2015. №11. С. 45-52.
8. Гуляев И.Н., Гуняева А.Г., Раскутин А.Е., Федотов М.Ю. Молниезащита и встроенный контроль для конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ. 2013. №4. С. 32-41.
9. Технология производства препрегов для ПКМ: Учебное пособие / В.М. Виноградов, Г.С. Головкин, А.И. Горохович и др. - Уфа: УГАТУ, 1995. -92 с.
10. Полимеры играют большую роль в авиастроении // Композитный мир. 2016. №3. С.2-3.
11. Доля применения углепластиков в отечественном авиапроме возрастет // Композитный мир. 2011. С.14

УДК 623.445

Морозова Т.В., Дворцева А.М., Куприянова Е.В., Осипчик В.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ АРАМИДНЫХ ВОЛОКОН РУСАР-С В СРЕДСТВАХ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ БРОНЕЗАЩИТЫ

Морозова Татьяна Владимировна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс, инженер 1 категории АО «ЦНИИСМ», e-mail: morozova-tv@mail.ru;

Дворцева Анастасия Миркаримовна, аспирант кафедры технология переработки пластмасс;

Куприянова Елена Владимировна, ведущий конструктор отделения АО «ЦНИИСМ»;

Россия, 141371, Московская область, Сергиево-Посадский район, г.Хотьково, ул.Заводская 1.

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

На протяжении многих десятилетий учеными ведутся работы по созданию высокопрочных арамидных волокон с рекордными характеристиками, используемых в различных сферах промышленности. В настоящей работе изучаются свойства текстильных и композитных материалов на основе волокон третьего поколения Русар-С и возможность их применения в средствах индивидуальной бронезащиты с целью расширения ассортимента высокопрочных тканей и повышения защитных свойств изделий.

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

RESEARCH OF PROMISING ARAMID FIBERS RUSAR-S IN PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Morozova T.V., Dvortsevaya A.M., Kupriyanova E.V., Osipchik V.S.

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

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

For many decades, scientists have been working to create high-strength aramid fibers with record-breaking characteristics used in various industries. In this paper, we study the properties of textile and composite materials based on the third generation Rusar-S fibers and the possibility of their use in individual armor protection in order to expand the range of high-strength fabrics and increase the protective properties of products.

Keywords: aramid fibers, fabrics, composite materials, armor.

Арамидные волокна для средств индивидуальной бронезащиты разработали в 70-х годах прошлого века. Сначала это были Кевлар и СВМ, схожие по химическому составу, но отличающиеся технологией производства. Несмотря на довольно высокую стоимость, данные материалы показали наилучшие физико-механические свойства при снижении веса изделий и поэтому нашли широкое применение в текстильных и композитных защитных конструкциях. Позже, в результате непрекращаемой работы российских ученых по улучшению характеристик арамидных волокон разработаны нити второго поколения Армос и Руслан с еще более высокой прочностью. При плотности в 5 раз меньше, прочностные свойства арамидов в 3,5 раза больше самых высокопрочных марок стали.

За счет своих высоких характеристик арамидные волокна нашли широкое применение в различных отраслях промышленности: армирование автомобильных шин, изготовление сверхпрочных тросов, оплетки оптических и иных кабелей, спортивного оборудования и инвентаря, в судостроении, горном деле, но все же большую популярностьнискали в производстве средств индивидуальной бронезащиты, а также армированных композиционных материалов для ракетной, авиационной и атомной отраслей.

Во времена «холодной войны» и бесконечных военных конфликтов в различных странах разработка вооружений не стоит на месте. Постоянно

появляются все новые виды боеприпасов и оружия, что влечет повышение требований к защитным свойствам средств бронезащиты. Поэтому непрерывно ведутся работы по поиску новых материалов для обеспечения необходимого уровня стойкости изделий.

С 2003 года предприятие АО НПП «Термотекс» начало выпуск отечественных супернитей третьего поколения Русар-С, идентичных по составу нитям Армос и Руслан. Они имеют самые высокие в мире физико-механические характеристики (таблица 1).

Таблица 1. Свойства некоторых марок арамидных волокон

Наименование показателя	Кевлар	Руслан	Русар-С
Плотность, г/см ³	1,44	1,46	1,45
Удельная разрывная нагрузка нити, сН/текс	до 220	от 240	от 260
Удлинение нити при разрыве, %	2,7-3,5	2,0-3,0	2,0-3,0
Модуль упругости при растяжении, ГПа	130-140	150-155	165-175
Прочность нити в микропластике, кг/мм ²	380-400	450-475	530-600
Количество филаментов, шт.	1000	300	200

Существенным отличием технологии их производства от нитей СВМ, Армос и Руслан является сухо-мокрое формование. Такие показатели

нитей Русар-С достигнуты еще и за счет максимальной реализации резервов, заложенных в химическом составе волокнообразующего полимера, и за счет оптимизации технологических операций на всех стадиях изготовления нитей.

Качественное отличие технологии сухо-мокрого формования заключается в том, что создание нити протекает в газовой среде, образованной воздушной прослойкой в 3-5 мм между зеркалом фильеры и поверхностью осадительной ванны. При этом волокна образуются в результате испарения растворителя прядильного раствора. Наличие сложной по составу газовой среды, насыщенной парами растворителя, осадителя и др., позволяет смягчить режим структурирования филаментов за счет резкого снижения сдвиговых нагрузок на гелеволокно, испытываемых в жидкой среде осадительной ванны. Сухо-мокрое формование позволяет убрать эффект «луковицы», создавать нити с менее дефектной оболочкой и более плотным ядром, чем у аналогичных Армоса и Руслана мокрого способа формования.

До сегодняшнего дня арамидные нити Русар-С использовались в небольших количествах при создании конструкционных высоконагруженных органопластиков для ракетной, авиационной и атомной отраслей промышленности. Но уже сейчас начались работы по внедрению нитей третьего поколения Русар-С и в средства индивидуальной бронезащиты, для чего они всесторонне исследуются в составе изделий такого рода.

На основе волокон Русар-С изготавливаются низкокрученые нити линейной плотностью 29,4, 58,8, 100 текс для переработки их в ткани специального назначения. Для исследования их свойств и сравнения со штатными тканями на основе нитей Руслан с целью оценки возможности применения в изделиях бронезащиты были изготовлены различные образцы и проведены испытания. Основные физико-механические характеристики тканей и противоосколочная стойкость бронепакетов на их основе приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительные физико-механические и баллистические характеристики тканей на основе волокон Русар-С и Руслан

Описание ткани			Поверхностная плотность, г/м ²	Разрывная нагрузка полоски ткани 25x100 мм, Н		Удлинение при разрыве полоски ткани 25x100 мм, %		Противоосколочная стойкость V ₅₀ , м/с
				основа	уток	основа	уток	
29,4 текс	саржа 2/2	Руслан	127	3800	3640	5,6	4,9	586
		Русар-С	125	3420	3740	4,9	4,8	618
	саржа 3/3	Руслан	142	4050	3767	5,5	4,6	562
		Русар-С	147	4407	4493	4,5	4,0	579
58,8 текс	полотно	Руслан	153	3930	5180	6,0	5,2	539
		Русар-С	155	4860	3720	7,3	4,8	553
	саржа 2/2	Руслан	148	4100	4840	5,2	5,1	543
		Русар-С	154	4560	3670	5,0	4,0	565
100 текс	полотно	Руслан	236	5210	5520	8,9	4,3	475
		Русар-С	226	5450	4400	6,9	2,6	538
	саржа 2/2	Русар-С	228	5340	6190	3,4	4,0	537
		саржа 3/3	Русар-С	230	5540	8630	3,5	4,7

Далее были изготовлены серийно выпускаемые изделия из тканей на основе волокон Русар-С. Проведены испытания по определению осколочной стойкости, результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3. Противоосколочная стойкость серийно выпускаемых изделий на основе волокон Русар-С и Руслан

Противоосколочная стойкость V ₅₀ , м/с	На основе волокна Руслан	На основе волокна Русар-С	Разница, %
Общевойсковой шлем	673	710	5,5
Общевойсковой бронезилет	564	575	2,0

Хорошие баллистические свойства нитей Русар-С обусловлены, видимо, бездефектной структурой волокна, низкой круткой и диаметром филаментов. Диаметр элементарных нитей Русар-С составляет 16

мкм против 12 мкм нитей Руслан и 9 мкм нитей Кевлар. Увеличенный диаметр филаментов и, как следствие, более высокая скорость звука в них, по мнению авторов [1], играют существенную роль в волновых процессах, протекающих в ткани при баллистическом ударе.

Крутка нитей Русар-С находится в пределах 0-50 круток/м, у аналогичных нитей Руслан – 50-100 круток/м, Кевлар – 0 круток/м. Пониженное количество кручений несколько негативно влияет на разрывную нагрузку тканей, однако при воздействии поражающих элементов приводит к повышению защитных свойств средств индивидуальной бронезащиты за счет более плотного распределения высокопрочных волокон в структуре изделия, повышения площади взаимодействия и силы трения с пулей или осколком.

Влагопоглощение органопластиков на основе волокна Русар-С в разы меньше, чем на нитях первого и второго поколения, и составляет примерно

1% [2]. Данное свойство открывает широкую возможность применения нитей третьего поколения в композитных материалах. Ведь известно, что при набухании волокон происходит резкое ухудшение их механических свойств вследствие эффекта пластификации и увеличения их поперечного сечения [3].

Для баллистической защиты экономически целесообразно использовать композитные

материалы на основе нитей высоких линейных плотностей. По опыту известно, что в композите вес нити не играет большой роли, а трудоемкость изготовления изделий снижается с уменьшением количества слоев ткани. Поэтому для исследований нами выбраны материалы на основе нитей Русар-С 100 текс и полиуретанового связующего. Физико-механические характеристики и осколочная стойкость приведены в таблице 4 и на рисунке 1.

Таблица 4. Свойства композитных материалов на основе разных типов арамидной ткани

Тип армирующей ткани		Прочность при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Осколочная стойкость, м/с
Волокно	Крутка, кр/м			
Руслан	50	80	400	430
Русар-С	16	100	500	475
Различие, %		25	25	10

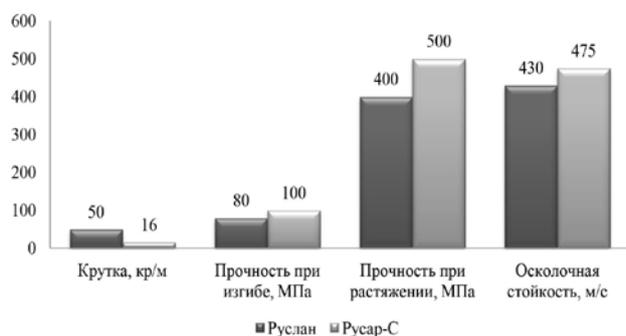


Рис. 1. Сравнительная гистограмма основных характеристик композитных материалов на основе нитей Руслан и Русар-С

Из данных таблиц и рисунка видно, что использование новых волокон приводит к улучшению главной характеристики защитных изделий – осколочной стойкости. Применение нитей Русар-С в средствах индивидуальной бронезащиты возможно и оправдано. Различие осколочной стойкости в 10% является очень существенным показателем композита из нитей Русар-С. Ведь при прочих равных условиях повышение баллистической стойкости защитной панели на 1% требует увеличения прочности исходной нити на 4-5% [4]. В рассматриваемом же случае прочность нити Русар-С повысилась на 20%, что в очередной раз доказывает высокую эффективность ее применения. Кроме того, при грамотном подборе

связующих, замасливателей, гидрофобных составов, переплетений тканей и др. можно оптимизировать свойства новых волокон для создания еще более высокопрочных изделий.

Список литературы

1. Бова В.Г. и др. Новый ассортимент арамидных нитей «Русар-С» для баллистической защиты и конструкционных органокомпозитов // Материалы конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». Научное электронное издание локального распространения. ФГУП ВИАМ. – М., 2015. – С. 129-135.
2. Тихонов И.В. и др. Арамидные нити Русар-НТ и сферы их применения // Материалы конференции «Полимерные композиционные материалы нового поколения для гражданских отраслей промышленности». Научное электронное издание локального распространения. ФГУП ВИАМ. М. – 2015. – С. 31-41.
3. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
4. Харченко Е.Ф. Композитные, текстильные и комбинированные бронематериалы. Том 2. Современные защитные структуры и средства индивидуальной бронезащиты. – М., 2014. – 332 с.

УДК 544.421.42:536.755

Мусина А.Р., Тихонов Н.Н., Кассин А.С., Пессяникова Е.Д.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Мусина Алина Расимовна, студентка магистратуры 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Пессяникова Елизавета Дмитриевна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Кассин Артём Сергеевич, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Тихонов Николай Николаевич, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
 e-mail: nik270651@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе было изучено влияние наноразмерного карбоната кальция на технологические свойства непластифицированного суспензионного ПВХ. В результате проведённых испытаний было показано, что наноразмерный мел оказывает значительное влияние на технологические свойства ПВХ.

Ключевые слова: поливинилхлорид, карбонат кальция, наноразмерность, технологические свойства, термостабильность

APPLICATION OF NANO CALCIUM CARBONATE FOR THE REGULATION OF TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF NONPLASTIFIED POLYVINYLCHLORIDE

Musina A.R., Tikhonov N.N., Kassin A.S., Pessyanikova E.D.

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

In this work, the influence of nano-sized calcium carbonate on the technological properties of unpaired suspension PVC was studied. As a result of the tests, it was shown that nanoscale chalk has a significant impact on the technological properties of PVC.

Keywords: polyvinyl chloride, calcium carbonate, nanoscale, technological properties thermal stability

На сегодняшний день поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее востребованных на рынке полимерных продуктов. Такая популярность ПВХ обусловлена доступностью и низкой стоимостью сырья, сочетанием ценных эксплуатационных характеристик с возможностью получения на его основе полимерных материалов с необходимым диапазоном свойств.

Но, наряду с неоспоримыми достоинствами данного полимерного материала, он не перерабатывается в чистом виде в силу низкой устойчивости к действию высоких температур, температура его разложения значительно ниже температуры течения. Поэтому для получения на его основе материалов, пригодных к переработке высокопроизводительными методами экструзии и литья под давлением, разработан целый ряд методов регулирования этих характеристик. Одним из таких методов является введение различных по своей природе модификаторов.

К числу наиболее перспективных методов регулирования свойств полимеров можно отнести использование наполнителей с чрезвычайно малым размером частиц и большой удельной поверхностью. В данном исследовании в качестве модификатора ПВХ использовали наноразмерный карбонат кальция.

При работе с высокодисперсными наполнителями возникают трудности, связанные с приготовлением композиции: наночастицы карбоната кальция стремятся агломерировать в более крупные агрегаты, что сводит на нет эффект от использования этого вещества. Поэтому частицы карбоната кальция диспергировали при помощи ультразвука в среде

промежуточного носителя, а затем полученную суспензию непосредственно смешивали с ПВХ в высокоскоростном смесителе.

Технологические свойства ПВХ, модифицированного наноразмерным мелом, оценивали методами капиллярной вискозиметрии по величине показателя текучести расплава (ПТР) и ротационной пластометрии на пластометре "Brabender". По результатам проведенного исследования установлено, что введение в ПВХ наноразмерного карбоната кальция в исследуемом диапазоне концентраций мела приводит практически к монотонному увеличению текучести модифицированных материалов (рис. 1).

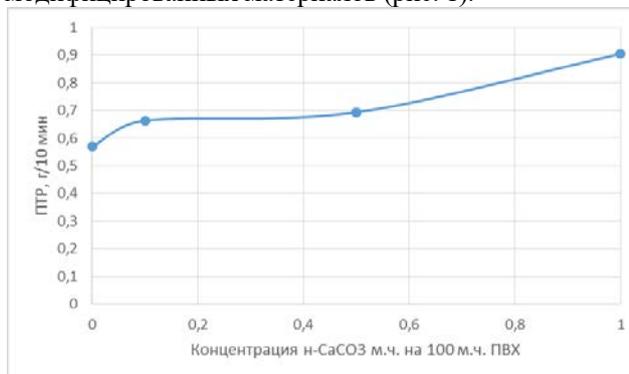


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава ПВХ от содержания наноразмерного карбоната кальция

Обнаруженный эффект увеличения текучести поливинилхлорида, модифицированного наноразмерным мелом, можно связать с особенностями надмолекулярной организации суспензионного поливинилхлорида и структурным

характером его течения. Ограничение подвижности полярных проходных цепей в зоне действия высокоэнергетической поверхности наночастиц приводит к некоторому ограничению подвижности связываемых ими первичных глобул (основных структурных единиц полимера). Это сопровождается увеличением когезионной прочности полимера, что приводит к росту составляющей течения, связанной с пристенным скольжением расплава, и увеличению текучести расплавов модифицированного поливинилхлорида в целом.

При изучении технологических свойств ПВХ, модифицированного наноразмерным карбонатом кальция, методом ротационной пластометрии было установлено, что пластикация модифицированных материалов осуществляется за значительно более короткие интервалы времени (рис.2).

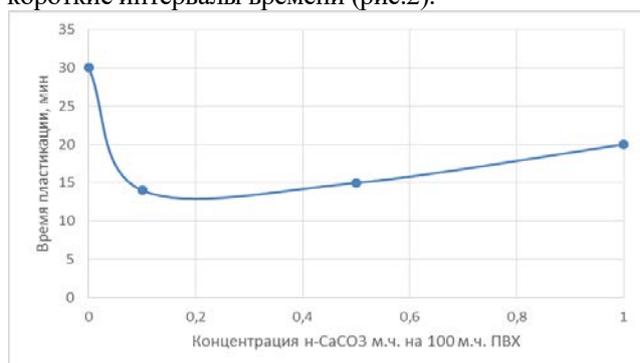


Рис. 2. Влияние наномела на время пластикации расплава ПВХ

Время пластикации расплава определяет длину зоны пластикации шнека. Снижение этого показателя приводит к увеличению производительности, а также позволяет уменьшить общее время нахождения композиции в экструзионном оборудовании, что снижает риск деструкции полимера в результате технологического процесса.

При этом величина установившегося крутящего момента на роторе при введении в ПВХ наноразмерного мела практически не изменяется.

Другим важным эффектом модификации суспензионного поливинилхлорида наноразмерным карбонатом кальция является увеличение термостабильности полимера, что является предпосылкой для уменьшения содержания в составе материалов на его основе высокотоксичных солей металлов: свинца, цинка, олова, которые используются в настоящее время для того, чтобы обеспечить его переработку при высоких температурах.

Изучение термостабильности поливинилхлорида методом "Конго" (ГОСТ 14041-91) показало, что введение в полимер наноразмерного мела сопровождается заметным увеличением его термостабильности (рис.3). Этот эффект может быть связан со способностью наномела сорбировать и химически связывать выделяющийся хлороводород на своей высокоразвитой поверхности. Оценка термостабильности ПВХ методом капиллярной вискозиметрии по изменению величины ПТР при термостатировании полимера при температурах переработки показала, что характер изменения ПТР во времени при термостарении полимера имеет менее

ярко выраженную тенденцию к снижению текучести в результате формирования трехмерной пространственной сетки при деструкции и длительное время сохраняется на уровне, превышающем значения ПТР для немодифицированного полимера (рис.4).

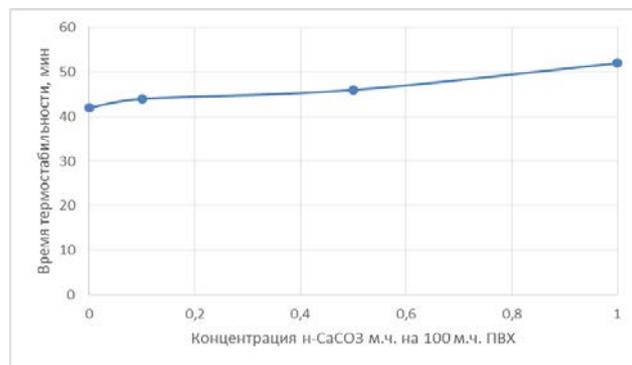


Рис. 3. Влияние наноразмерного карбоната кальция на термостабильность ПВХ

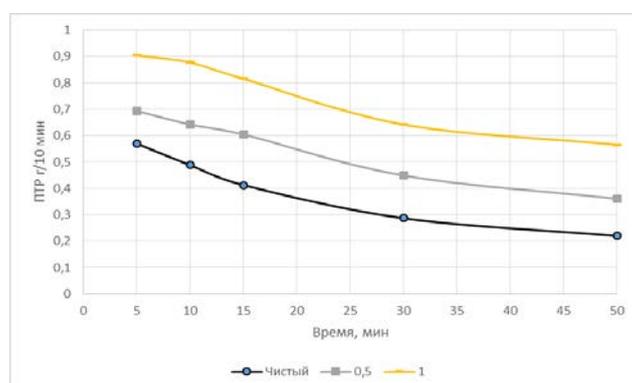


Рис. 4. Зависимость изменения показателя текучести расплава во времени при модификации наноразмерным карбонатом кальция

Эти результаты хорошо коррелируют с приведенными выше данными по изучению термостабильности ПВХ по методу ГОСТ 14041-91.

Выводы

1. Изучено влияние наноразмерного карбоната кальция на технологические свойства суспензионного поливинилхлорида.
2. Установлено, что модификация суспензионного поливинилхлорида наноразмерным карбонатом кальция позволяет значительно улучшить его технологические свойства: повысить текучесть, термостабильность полимера и ускорить процессы его пластикации.
3. Показано, что на основе поливинилхлорида, модифицированного наноразмерным карбонатом кальция, можно создавать новые высокотехнологичные материалы для переработки методами экструзии и литья под давлением.

Литература

1. Гроссман Р. Руководство по разработке композиции на основе ПВХ. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
2. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. СПб: Профессия, 2007. – 728 с.
3. Ульянов В. М. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1992. – 288 с.

УДК 541.64:247.321

Нгуен Ван Туан, Быковская А.А., Бредов Н.С.

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ γ -АМИНОПРОПИЛТРИЭТОКСИСИЛАНА В ЭТАНОЛЕ

Нгуен Ван Туан, аспирант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: nguentuan181185@gmail.com;

Быковская Анна Андреевна, аспирант 2 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Бредов Николай Сергеевич, к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

*Изучена гидролитическая поликонденсация γ -аминопропилтриэтоксисилана в присутствии триэтиламина в качестве катализатора в растворе этанола. Установлено влияние условий процесса на степень завершенности реакции и строение полученных продуктов, охарактеризованных с помощью ЯМР и ИК спектроскопии.***Ключевые слова:** гидролиз, поликонденсация, мономер, катализатор, синтез, ЯМР спектроскопия.**HYDROLYTIC POLYCONDENSATION OF γ -AMINOPROPYLTRIETOXISILANE IN ETHANOL**

Nguen Van Tuan, Bykovskaya A.A., Bredov N.S.

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

*The hydrolytic polycondensation of γ -aminopropyltriethoxysilane was studied in the presence of triethylamine as a catalyst in ethanol solution. The influence of the process conditions on the degree of completeness of the reaction and the structure of the products obtained were established. All products were characterized by NMR and IR spectroscopy.***Key words:** hydrolysis, polycondensation, monomer, catalyst, synthesis, NMR spectroscopy.

В последние годы научный интерес к олиго- и полиорганосилесквиоксанам (ОССО) держится на стабильно высоком уровне [1]. ОССО, описываемые общей формулой $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$, где R – органический радикал (рис.1), можно использовать в качестве модифицирующих добавок в термопластичные или терморезистивные полимеры и тем самым улучшать их термическую [2, 3] стойкость, стойкость к окислению [4], повышать механические свойства [5] и огнестойкость [6, 7]. На свойства ОССО значительное влияние оказывает природа заместителей у атомов кремния. В частности, ОССО с γ -аминопропильными функциональными группами представляют собой водорастворимые продукты. Функциональные аминосодержащие ОССО являются наиболее важными представителями класса олигосилесквиоксанов, поскольку могут использоваться в качестве исходных соединений для синтеза других функциональных производных ОССО [8, 9].

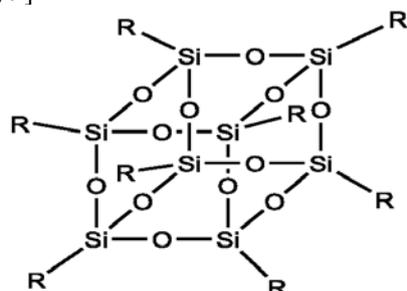


Рис. 1. Структура ОССО (n = 8)

В большинстве современных исследований для синтеза функциональных аминосодержащих ОССО используют методику Feher и Wyndham [10] или его модификации [11]. Канеко с сотр. получали

различные гибридные структуры гидролитической поликонденсацией γ -аминопропилтриметоксисилана в присутствии кислотных катализаторов. Ими было обнаружено, что клеткоподобные олигосилесквиоксаны и стержнеподобные (лестничные) полисилесквиоксаны могут быть селективно и количественно получены, изменяя тип используемого катализатора [12-14]. Степень конверсии и структура ОССО зависят от рКа кислоты и времени реакции [15]. При получении ОССО с использованием HCl при температурах 60-70 °C и проведении процесса в течение 2 ч происходило образование ламелярных структур. Однако, при проведении реакции используя такие суперкислоты как $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, происходит образование кубических структур [16]. Образование кубических структур также зависит от относительной скорости гидролиза и конденсации, а при проведении конденсационных процессов в присутствии HCl при повышенных температурах (~100 °C) тенденция к образованию кубических структур T_8 отсутствует. Данное исследование посвящено изучению процесса гидролитической поликонденсации в присутствии основного катализатора триэтиламина [13-15] и определению химического строения образующихся продуктов.

Экспериментальная часть

γ -Аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, $T_{\text{плав}} = -70$ °C, $T_{\text{кип}} = 217$ °C, $n = 0,946$ г/мл) использовали без дополнительной очистки. ЯМР ^1H (CDCl_3), м.д.: 0,49 (т, $-\text{CH}_2-\text{Si}$); 1,40 (м, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$); 1,75 (с, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$); 3,65 (с, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 1,08 (т, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$).

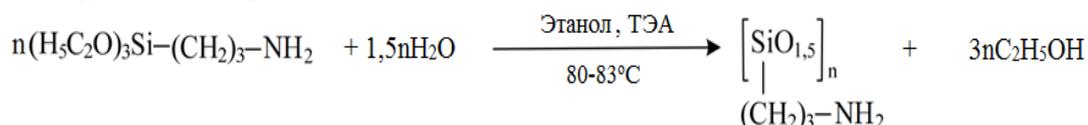
Этанол 96% (C₂H₅OH) - продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 96%, T_{кип} = 78,4°C, ρ = 0,805-0,812 г/см³ (20°C)), высушенный по стандартной методике, очищали перегонкой при атмосферном давлении.

Триэтиламин ((C₂H₅)₃N, ТЭА) – продукт фирмы “Acros” (содержание основного вещества 98%, T_{кип} = 89,5°C, n = 0,728) использовали без дополнительной очистки.

Гидролитическая поликонденсация АГМ-9 в этаноле

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой последовательно приливали 2,21 г (0,01 моль) АГМ-9, 44,5 мл этанола 96% (содержит 1,44 г H₂O (0,08 моль), 0,0103 г ТЭА (0,1 ммоль) и перемешивали реакционную смесь при 80 ÷ 83 °С в течение 10 ч.

По окончании процесса отгоняли растворитель на роторно-вакуумном испарителе. Окончательно



При использовании 0,01 молей ТЭА и избытка воды (8 моль) на 1 моль АГМ-9 в процессе гидролитической поликонденсации происходит образование белого порошка, растворимого в воде. Высокая степень завершенности процесса гидролитической поликонденсации АГМ-9 (~ 80 % и более) достигается при проведении синтеза более 10 ч. Степени завершенности реакции приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия проведения гидролитической поликонденсации АГМ-9 в этаноле и каталитических количеств ТЭА

№ опыта	Время проведения реакции, ч	Степень завершенности процесса, %
1	5	60
2	10	88
3	20	88
4	30	83
5	40	81

Как видно из таблицы 1, степень завершенности процесса увеличивается с увеличением времени реакции до 10 ч и несколько снижается при увеличении времени процесса, вероятно, вследствие протекания гидролиза образовавшихся силоксановых связей. Таким образом, нецелесообразно проводить гидролитическую поликонденсацию АГМ-9 в указанных условиях в течение более чем 20 ч.

Интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре γ-аминопропилсилсеквиоксанов (рис. 2) при 1029 см⁻¹ ÷ 1130 см⁻¹ являются характерными для Si-O-Si связей в клеткоподобных силсеквиоксановых структурах. Полосы поглощения при 1198 см⁻¹ ÷ 1388 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связи C-N. Полосы поглощения при 1600 см⁻¹ относятся к

продукт сушили в вакуумно-сушильном шкафу, получая 1,23 г белого порошка (степень завершенности реакции – 88 %).

Для идентификации синтезированных веществ использовали ЯМР ¹H на спектрометре «Bruker СХР-200» на частоте 200 МГц, в качестве внутренних стандартов использовали сигналы растворителей D₂O, химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно эталона – тетраметилсилана (ЯМР ¹H).

Инфракрасные спектры полученных соединений снимали на ИК-Фурье- спектрометре фирмы «Nicolet» (США) «IR-380» с разрешением 2 см⁻¹ в области от 400 до 4000 см⁻¹ при комнатной температуре в режиме просвечивания из таблеток в КВг.

Результаты и их обсуждение

Нами была проведена реакция гидролитической поликонденсации АГМ-9 в этаноле по схеме:

деформационным колебаниям N-H связей, а широкая полоса с вершиной при 3361 см⁻¹ отвечает симметричным валентным колебаниям N-H связей.

Как видно из ¹H ЯМР спектра продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9 (рис. 3), полученного при проведении синтеза в течение 10 ч, гидролиз этоксигрупп не протекает полностью (спектр продукта, полученного в идентичных условиях в течение 20 ч, аналогичен спектру на рисунке 3 и не представлен). Сигналы протонов в области 1,11 и 3,56 м.д. соответствуют группам – OCH₂– и –O–CH₂–CH₃ в этоксисилильном фрагменте.

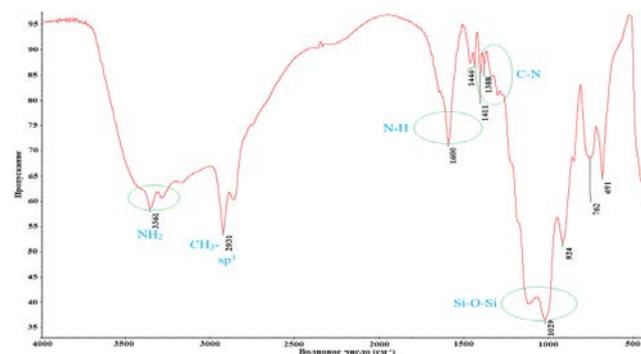


Рис. 2. ИК-спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9

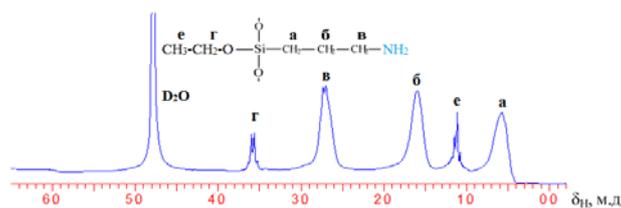


Рис. 3. ЯМР¹H спектр продукта гидролитической поликонденсации АГМ-9

Таким образом, полученные олигомеры преимущественно представляют собой соединения смешанной структуры, в которых наряду со звеньями полиэдрального строения содержатся линейные фрагменты, содержащие Si–OH и Si–OCH₂CH₃ группы.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57417X0171).

Список литературы

- Zhang W., Camino G., Yanga R. Polymer/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: An overview of fire retardance // *Progress in Polymer Science*. 2017. Vol. 67. P. 77-125.
- Lin W. J., Chen W. C. Synthesis and characterization of polyimide/oligomeric methylsilsesquioxane hybrid films // *Polymer International*. 2004. Vol. 53. P. 1245-1252.
- Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L. Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2007. Vol. 67. P. 2864-2876.
- Wright M. E., Petteys B. J., Guenther A. J., Fallis S., Yandek G. R., Tomczak S. J., Minton T. K., Brunsvold A. B. Chemical Modification of Fluorinated Polyimides: New Thermally Curing Hybrid Polymers with POSS // *Macromolecules*. 2006. Vol. 39. P. 4710-4718.
- Kim H. U., Bang Y. H., Choi S. M., Yoon K. H. Morphology and mechanical properties of PET by incorporation of amine-polyhedral oligomeric silsesquioxane // *Composites Science and Technology*. 2008. Vol. 68, P. 2739-2747.
- Fina A., Abbenhuis H. C. L., Tabuani D., Camino G. Metal functionalized POSS as fire retardants in polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. 2006. Vol. 91. P. 2275-2281.
- Fina A., Bocchini S., Camino G. Catalytic fire retardant nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2008. Vol. 93. P. 1647-1655.
- Zhang Z. P., Gu A., Liang G., Ren P., Xie J. Q., Wang X. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites // *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P.1986-1993.
- Xiong S. X., Xiao Y., Ma J., Zhang L. Y., Lu X. H. Enhancement of Electrochromic Contrast by Tethering Conjugated Polymer Chains onto Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocages // *Macromol. Rapid Commun*. 2007. Vol. 28. P. 281-285.
- Feher F. J., Wyndham K. D. Amine and ester-substituted silsesquioxanes: synthesis, characterization and use as a core for starburst dendrimers // *Chem. Commun*. 1998. Issue 3. P. 323-324.
- Hou Y., Zhang Q., Zhang H. Fast, Two-Steps Syntheses and Characterization of Octa-(aminopropylsilsesquioxane) // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 472-475. P. 1170-1178.
- Imai K., Kaneko Y. Preparation of Ammonium-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes with High Proportions of Cagelike Decamer and Their Facile Separation // *Inorg. Chem*. 2017. Vol 56. P. 4133-4140.
- Kaneko Y., Iyi N., Matsumoto T., Fujii K., Kurashima K., Fujita T. Synthesis of ion-exchangeable layered polysiloxane by sol-gel reaction of aminoalkyltrialkoxysilane: a new preparation method for layered polysiloxane materials// *J. Mater. Chem*. 2003. Vol. 13, P. 2058-2060.
- Kaneko Y., Iyi N., Kurashima K., Matsumoto T., Fujita T., Kitamura K. Hexagonal-Structured Polysiloxane Material Prepared by Sol-Gel Reaction of Aminoalkyltrialkoxysilane without Using Surfactants // *J. Chem. Mater*. 2004. Vol. 16. P. 3417-3423.
- Kaneko Y., Toyodome H., Shoiriki M., Iyi N. Preparation of Ionic Silsesquioxanes with Regular Structures and Their Hybridization // *Int. J. Polym. Sci*. 2012. Vol. 2012. P. 14.
- Tokunaga T., Shoiriki M., Mizumo T., Kaneko Y. Preparation of low-crystalline POSS containing two types of alkylammonium groups and its optically transparent film // *J. Mater. Chem. C*. 2014. Vol. 2. P. 2496-2501.

УДК 541.64:547.241

Оганян М.Г., Шибаева П.А., Мелкумян Е.А., Биличенко Ю.В.

ИЗУЧЕНИЕ СШИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНОЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОКСИЛЬНУЮ ГРУППУ

Оганян Мария Гагиковна, студент магистратуры 1 курса кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: masha_og@inbox.ru;

Шибаева Полина Алексеевна, студент бакалавриата 4 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Мелкумян Елена Александровна, аспирант 3 года кафедры химической технологии пластических масс

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

На сегодняшний день огромное внимание уделяется разработке новых полимерных композиционных материалов, которые сочетают положительные качества существующих материалов, но в тоже время сводящие к минимуму их индивидуальные недостатки. Основным направлением в развитии современной стоматологии является разработка новых материалов стоматологического назначения с целью повышения прочности и эластичности материала, его адгезии к тканям зуба и к гидроксипатиту, а также снижения усадки. В настоящей работе исследована возможность сополимеризации карбоксилсодержащих модификаторов и глицидилметакрилата.

Ключевые слова: циклофосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, арилоксициклофосфазены, карбоксифосфазены, функциональные органооксифосфазены, сополимеризация.

STUDY OF THE CROSSLINKING ABILITIES OF ORGANOPHOSPHAZENES CONTAINING CARBOXYL GROUP

Oganyan M.G., Shibaeva P.A., Melkumyan E.A., Bilichenko Yu.V.

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

To date, great attention is paid to the development of new polymer composite materials that combine the positive qualities of existing materials, but at the same time minimizing their individual shortcomings. The main direction in the development of modern dentistry is the development of new materials for dental use in order to increase the strength and elasticity of the material, its adhesion to tooth tissues and hydroxyapatite, as well as reduce shrinkage. In the present work we studied the possibility of copolymerization of carboxy-containing modifiers and glycidylmethacrylate.

Keywords: cyclophosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, aryloxyphosphazenes, carboxyphosphazenes, functional organoxyphosphazenes, copolymerization.

Органофосфазены представляют интерес из-за стабильности связи фосфор-углерод и в связи с целым рядом специфических свойств, а также возможностью использования в различных отраслях промышленности. Неорганические по своей природе циклофосфазены имеют многие свойства органических соединений, а введение заместителей с различными функциональными группами позволяет получать продукты с заданными уникальными свойствами [1].

В последние годы получило существенное развитие направление, связанное с модификацией полимерных стоматологических композиций олигомерными фосфазенами. Использование в качестве модификаторов метакриловых и карбоксильных производных циклотрифосфазенов улучшает механические свойства полимерных стоматологических композиций. Эти соединения, сочетая в себе свойства минеральных и органических веществ, являются предпочтительными для создания восстановительных стоматологических композиций потому что их физико-химические свойства в

большей степени соответствуют сложной структуре зуба.

Благодаря высокому родству атомов фосфора и азота к тканям зуба, фосфазеновые соединения, в частности, метакрилатные производные фосфазенов, представляют большой интерес для создания биосовместимых стоматологических материалов. Они отличаются стабильностью, а получаемые на их основе полимеры обладают хорошими физико-химическими характеристиками [2].

Экспериментальная часть. В ампулы загружали 4 мл глицидилметакрилата, 1,5% от массы ГМА перекиси бензоила и 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 и 20 % от массы ГМА трис(4-аллил-2-метоксифеноксид)-трис(4-карбоксилатофеноксид)-циклотрифосфазена.

Полученную смесь перемешивали до полного растворения твердых компонентов. Ампулы погружали в термостат и выдерживали при температуре 80°C в течение 2 часов. По окончании полимеризации запаянные ампулы извлекали из термостата, охлаждали и осторожно вскрывали. Полученные полимеры извлекали из ампул,

измельчали, помещали в «конверты» и проводили экстракцию несшитой фракции хлороформом с помощью аппарата Сокслета.

Экстрактор Сокслета устанавливается на круглодонную колбу, в которой находится экстрагирующий растворитель (хлороформ), и снабжается обратным холодильником. В центре аппарата находится резервуар, в который помещается конверт, заполненный твёрдым образцом. Растворитель нагревают до температуры кипения, он испаряется и, проходя по боковому отводу, попадает на обратный холодильник, где конденсируется и стекает в резервуар. Происходит экстракция целевого вещества в этот растворитель. Как только уровень жидкости в резервуаре достигает верхнего уровня сифона, резервуар опустошается: раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова. Таким образом, прибор позволяет производить многократную экстракцию за счёт повторного использования относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе.

По окончании экстракции, конверты с гелем были извлечены, высушены при 50°C в вакуум-сушильном шкафу и взвешены с точностью в 0,001

г, после чего определяли процентное содержание геля.

Методы анализа. Для идентификации получаемых веществ использовались методы ^{31}P -ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. ^{31}P -ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» при частоте 81 МГц. MALDI-TOF масс-спектрометрию проводили на приборе Bruker Auto Flex II.

Определение содержания золь-фракции в полученном полимере проводили методом равновесного набухания с помощью аппарата Сокслета.

Обсуждение результатов. Ранее в работе [3] были описаны частично замещенные производные на основе ГХФ, метилпарабена и эвгенола (схема 1).

Получаемый продукт – трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-метилкарбоксифенокси)циклотри-фосфазен в дальнейшем подвергали реакции щелочного гидролиза метильных фрагментов метилпарабеновых боковых групп, в результате образовывались карбоксильные производные ГХФ. Соответственно, данная работа посвящена исследованию сшивающей способности карбоксильного производного, синтез которого приведен на схеме 2.

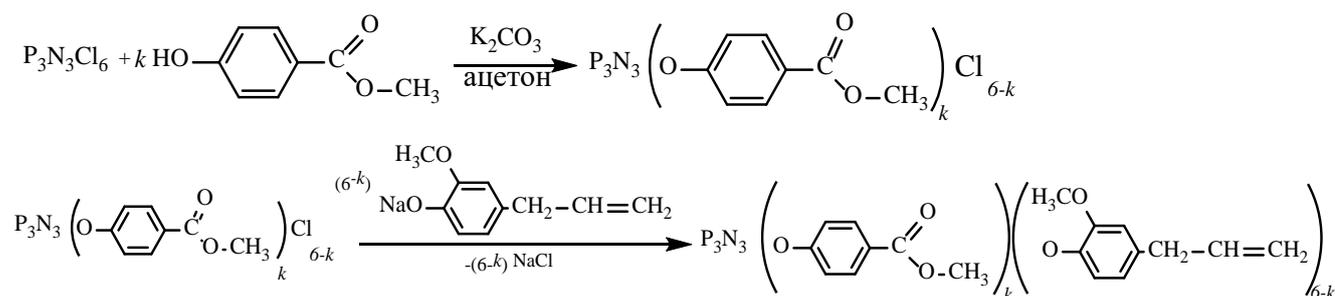


Схема 1. Синтез трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена на основе гексахлорциклотрифосфазена, метилпарабена и фенолята эвгенола

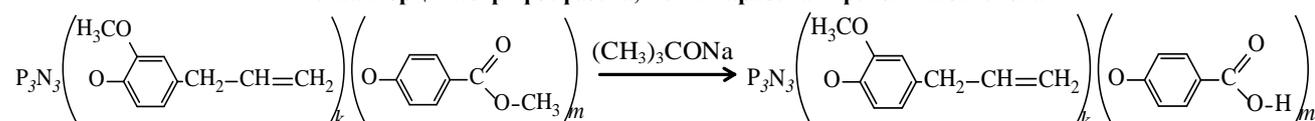


Схема 2. Синтез продукта гидролиза трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена

С целью изучения сшивающей способности полученного ранее трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена было решено провести радикальную сополимеризацию в блоке с мономером акрилового ряда, а именно глицидилметакрилатом. В дальнейшем полученные продукты использовали для непрерывной экстракции несшитой фракции с помощью аппарата Сокслета с целью определения количества нерастворимой гель-фракции в процессе сополимеризации.

Радикальную сополимеризацию проводили в ампулах при следующих условиях – количество ГМА было неизменно, количество фосфазенового модификатора являлось переменным и составляло

0,5; 1; 2,5; 5; 7,5; 10; 15 и 20 масс.% от количества ГМА, а также при постоянстве температуры ($T=80^\circ\text{C}$), количества инициатора – перекиси бензоила (1,5% от массы ГМА) и времени (2 часа). Процесс является гомофазным, поскольку карбоксильное производное фосфазена и перекись бензоила хорошо растворимы в глицидилметакрилате. В качестве растворителя для экстрагирования был выбран хлороформ, в котором растворяются карбоксильное производное ГХФ и полиглицидилметакрилат, но набухает образующийся гель.

Увеличение вводимого количества фосфазеновой добавки от 0,5% до 10% привело к изменению выхода нерастворимой фракции от 72 до 97%, что свидетельствует о дополнительном

сшивании метакрилатного производного данным фосфазеном (таблица 1).

На рисунке 1 наглядно показана зависимость величины образовавшегося геля от количества вводимого фосфазенового модификатора. По мере увеличения доли вводимого трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена до 10% масс. происходит рост количества геля, который приводит к разветвлению и сшиванию сополимера и дает хорошую густую сетку. Однако введение фосфазенового модификатора в количестве 15% масс. и выше от массы ГМА приводит к резкому снижению количества геля. По-видимому, такой избыток органофосфазена, выступает в качестве демпфирующего агента и создает пространственные препятствия, мешающие полимеризации исходного мономера.

Таблица 1. Зависимость количества образовавшейся гель-фракции от количества вводимого карбоксилсодержащего фосфазенового модификатора ($\tau = 2$ ч; $T = 80$ °С)

№ опыта	Количества вводимого фосфазенового модификатора, % масс.	Количество нерастворимой гель-фракции, % масс.
1	0	70
2	0,5	72
3	1	74
4	2,5	76
5	5	83
6	7,5	89
7	10	97
8	15	72
9	20	50

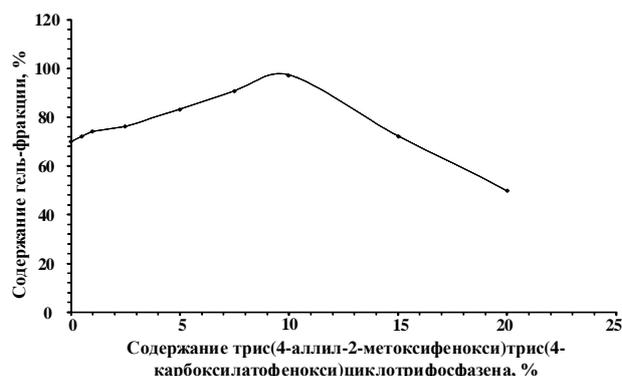


Рис.1. Зависимость количества образовавшегося геля от количества метакриловых производных трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена при сополимеризации с ГМА

Таким образом, введение трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазена в количестве 10% масс. способствует встраиванию в матрицу и увеличению содержания гель фракции за счет участия в сополимеризации аллильных двойных и карбоксильных связей, тем самым являясь эффективным компонентом для отверждения полимерных композиций с максимальным выходом гель-фракции. В дальнейшем трис(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис(4-карбоксилатофенокси)циклотрифосфазен может быть введен в смесь бисметакрилатов, таких как бисфенолглицидилметакрилат и триэтиленгликольдиметакрилат, с целью модификации и возможного улучшения механических, прочностных и адгезионных свойств базовой стоматологической композиции.

«Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.574.21.0171 по теме: Разработка новых полимерных стоматологических композиционных материалов на основе акриловых и эпоксидных связующих, модифицированных силансановыми или фосфазеновыми наночастицами. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0171».

Список литературы

1. Оллок Г. Фосфорозотистые соединения. — М.: Мир, 1976. — 563 с.
2. Панфилова Д. В., Чистяков Е. М., Киреев В. В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. Сборник трудов VII Международной конф. Российского химического общества имени ДИ Менделеева. (Москва, 28 октября 2015г.). — Москва 2015. — С. 168.
3. Синтез новых фосфазенсодержащих модификаторов для стоматологических композиционных материалов / Р. А. Мусинов, М. Г. Оганян, А. В. Ерошенко, Ю. В. Биличенко // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. 32. — № 6. — С. 97–99.

УДК 543.08

Оттова П.О., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Федякова Н.В.

АНТИСТАТИЧЕСКОЕ ИНДУСТРИАЛЬНОЕ ЛАКОКРАСОЧНОЕ ПОКРЫТИЕ

Оттова Полина Олеговна, студент 4-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Павлов Александр Валерьевич, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,

e-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru;

Зеленская Александра Дмитриевна, техник I категории кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, магистрант 1-го года обучения;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

В работе изучается возможность применения углеродных нанотрубок для модификации серийно выпускаемой эпоксидной эмали с целью получения антистатических эпоксидных наливных полов светлого оттенка. В качестве отвердителя применялся ДТБ-2. Для достижения поставленной цели использовали как однослойные углеродные нанотрубки, так и многослойные углеродные нанотрубки.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, наливные полы, эпоксидные лакокрасочные материалы.

ANTISTATIC INDUSTRIAL PAINT COATING

Ottova P.O., Pavlov A.V., Zelenskaya A.D., Fedyakova N.V.

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

In this paper, the possibility of using carbon nanotubes for modifying commercially available epoxy enamel with the aim of obtaining antistatic epoxy self-leveling floors of a light shade is being studied. DTB-2 was used as a hardener. To achieve this goal, both single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes were used.

Keywords: paint coatings, self-leveling floors, epoxy paints and varnishes.

В настоящее время во всех отраслях промышленности возрастает доля лакокрасочных покрытий со специальными свойствами. Такие покрытия часто называют функциональными, так как они предназначены для решения конкретных, узконаправленных задач [1].

Значительный интерес представляют лакокрасочные покрытия (ЛКП) с повышенной электрической проводимостью, называемые антистатическими [2]. Их использование позволяет бороться со статическим электричеством. Назначение антистатических покрытий - обеспечение прохождения электрического тока и устранение с поверхности возникающих статических электрических зарядов [3,4].

Для обеспечения комфортных условий для человека с точки зрения антистатичности и защиты электронного оборудования от электрических разрядов с напряжением более 5 кВ полы в помещениях жилых и общественных зданий должны выполняться с покрытием из полимерных антистатических материалов с удельным поверхностным электрическим сопротивлением в пределах $1 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^9$ Ом. Для отвода с поверхности покрытия пола статического электричества под электрорассеивающим покрытием пола должен быть размещен электроотводящий контур, присоединенный к системе заземления здания [5].

Антистатические наливные полы используются на пожаро- и взрывоопасных производствах (в

мукомольных цехах); в помещениях медицинских центров, в операционных, наркозных, реанимационных залах, в кабинетах лучевой диагностики и физиотерапии, где важна стабильная работа электронного оборудования, а также в палатах интенсивной терапии и послеоперационных, где устранение статических зарядов исключает негативное психоэмоциональное воздействие электрических полей на пациентов [СП 158.13330.2014 Свод правил. Здания и помещения медицинских организаций. Правила проектирования], в производственных и складских помещениях с большим количеством электрооборудования и чувствительных приборов; в электронной промышленности. Развитие современных отраслей промышленности (например, радиоэлектроники), а также повсеместное использование компьютерной техники выдвигает повышенные требования к таким характеристикам полов, как беспыльность, безыскровость, электропроводность [2]. Причем цвет напольных покрытий должен быть максимально светлым в отличие от других типов антистатических ЛКП, применяемых для окрашивания внутренних или невидовых поверхностей трубопроводов, резервуаров и различного оборудования. Разработка лакокрасочных материалов (ЛКМ) светлых оттенков для получения ЛКП с антистатическими свойствами является актуальной задачей лакокрасочной отрасли

Российской Федерации, а материалы такого типа востребованными на современном рынке.

Наибольшее распространение получили полимерные напольные покрытия на основе полиуретановых, эпоксидных, эпоксидно-полиуретановых композиций и метилметакрилатов, применяемые для различных групп нагруженности полов: сильно нагруженных, средненагруженных и защитно-декоративных [2]. Каждый из перечисленных типов пленкообразующих систем имеет уникальный комплекс свойств, который обеспечивает заданный функционал покрытия [5].

Многочисленные научно-практические исследования в области антистатических покрытий подтверждают целесообразность использования эпоксидных, уретановых или эпоксидно-уретановых систем, поскольку в области низких температур покрытия на основе полярных полимеров имеют высокую электрическую проводимость [3]. Кроме того, эксплуатация напольного покрытия в условиях высоких фрикционных нагрузок (зоны с высокой проходимостью людей, движение автотранспорта) предполагает использование эпоксидных систем, которые гарантируют повышенную прочность покрытия и его стойкость к истиранию. Применение уретановых композиций целесообразно для создания средне- и высоконагруженных полов с высокими показателями стойкости к ударным нагрузкам [5].

По толщине и степени наполнения полимерные покрытия делятся на тонкослойные и высоконаполненные составы. Высоконаполненные покрытия обладают высокой стойкостью к ударным нагрузкам и сопротивлению к абразивному истиранию. Толщина слоя таких покрытий составляет более 2 мм. Тонкослойные покрытия прекрасно подходят не только для предотвращения пыления и защиты от воздействия агрессивных сред, но и для придания полу декоративности. Толщина полимерного пола: при легкой нагрузке — до 1 мм; при средней нагрузке — от 1,5 до 2 мм; при тяжелой нагрузке — от 3 до 4 мм; при очень тяжелой нагрузке — более 6 мм [2].

Наибольший интерес представляют варианты включения в состав пигментов и электропроводных добавок. Также при выборе пигментов необходимо учитывать их диэлектрические показатели. Например, популярный пигмент - двуокись титана обладает сравнительно большим значением диэлектрической проницаемости $\epsilon = 130$ [1]. Оптимальными характеристиками обладают композиции с преобладающим содержанием антистатических добавок, которые при введении антикоррозионных пигментов способствуют улучшению защитных свойств ЛКП [6].

Эпоксидные смолы широко используются в промышленных масштабах из-за их способности образовывать прочную пространственную структуру, которая к тому же способна выполнять функцию матрицы для дополнительного армирования композиционных материалов различными наполнителями. Это позволяет использовать эпоксидные олигомеры в

функциональных покрытиях [7]. Эпоксидные смолы обладают устойчивыми реологическими и адгезионными свойствами, стойкостью к перепаду температур и воздействию агрессивных сред [8]. Эпоксидные смолы широко используются для матриц, армированных волокном композиционных материалов за счет своих уникальных свойств, таких как относительно низкая стоимость, способность отверждаться с помощью большого количества разнообразных сшивающих агентов как при комнатной, так и при повышенных температурах; возможность образовывать материалы с относительно высокими прочностными характеристиками; возможность применения разнообразных улучшающих добавок или модификаторов, позволяющих из базовых рецептур получать композиции практически любого желаемого уровня технологических и эксплуатационных свойств [9].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические структуры с диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной до нескольких микрон [10]. Они состоят из гексагональных графеновых плоскостей, свернутых в трубки и обычно закрытых полусферической головкой.

Необходимо подчеркнуть, что в зарубежных исследованиях все большее внимание уделяется использованию в качестве аддитивов УНТ для ЛКП с повышенной электропроводностью [11].

Целью данной работы является получение антистатических эпоксидных наливных полов светлого оттенка с помощью модификации эпоксидной эмали серийно выпускаемой марки (суспензия пигментов и наполнителей в эпоксидно-диановых смолах), отвердителем которой выступает аминоакриловый отвердитель эпоксидных олигомеров ДТБ-2, который представляет собой аддукт нуклеофильного замещения бутилметакрилата с диэтилентриамином. Антистатическими добавками являлись многослойные (МУНТ) и однослойные (ОУНТ) нанотрубки. Первоочередной задачей данной работы было определить параметр удельного объемного электрического сопротивления (ρ_v) полученных материалов на основе антистатических добавок и наполнителей, а также определить диапазон концентраций, при которых параметр ρ_v удовлетворяет заявленным требованиям к антистатическим материалам. Для этого в основу эпоксидной эмали вводили ОУНТ и МУНТ в различных концентрациях, затем прибавляли отвердитель в количестве 10 массовых частей от основы эмали. Необходимо отметить, что ОУНТ нестабильны при введении в композицию даже после выполнения необходимого условия модификации их поверхности предварительным диспергированием в ацетоне, что осложняет применение ОУНТ в антистатических материалах. ОУНТ не распределялись равномерно в композиции, коагулировали, образуя крупные агломераты в материале, что вело за собой образование покрытий

с дефектами, что неизменно ведет к снижению эксплуатационных свойств покрытий. Причем чем больше процент введения ОУНТ, тем дефекты ярче выражены. Дальнейшее получение антистатических эпоксидных полов с помощью ОУНТ было нецелесообразно.

Вследствие этого была предпринята попытка использовать многослойные углеродные нанотрубки, которые отличаются большей

стабильностью и простотой введения в материал. Достаточная проводимость покрытий на основе МУНТ достигается только при концентрациях, достигающих 0,1 масс. % и более в композиции. Ниже представлен график зависимости антистатических и цветовых характеристик покрытий от массового содержания МУНТ в композиции.

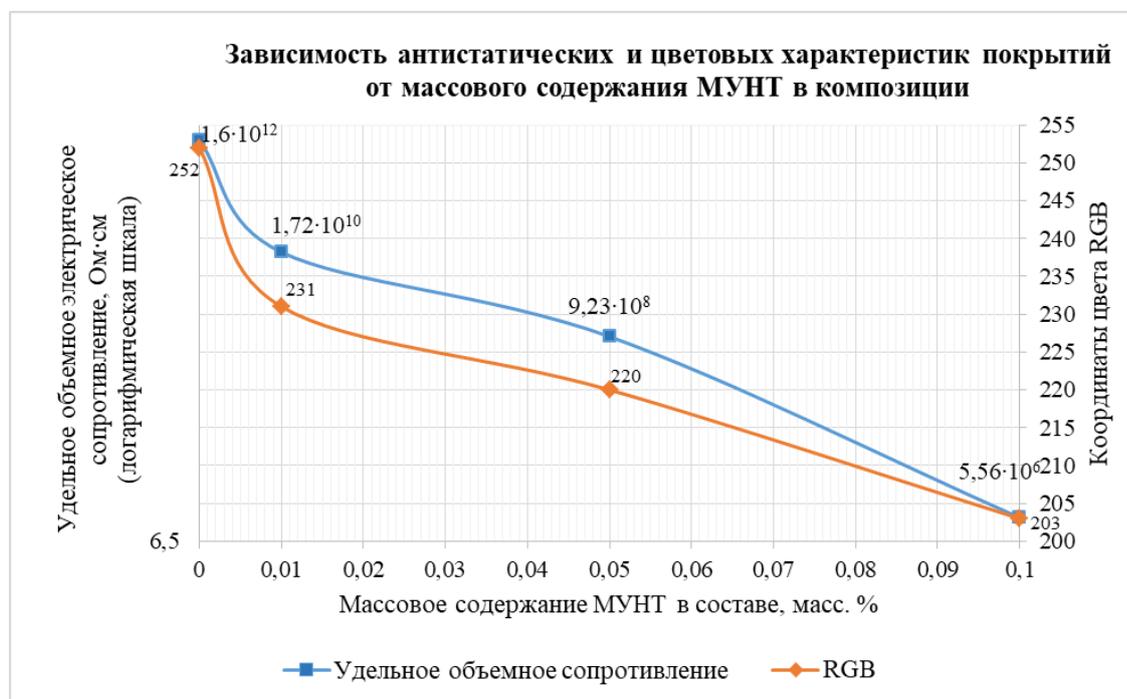


Рис. 1. График зависимости антистатических и цветовых характеристик покрытий от массового содержания МУНТ в композиции

В связи с этим применение МУНТ в качестве антистатической добавки нецелесообразно из-за высоких показателей объемного сопротивления покрытий на их основе и неоправданно высокой стоимости получаемого материала с учетом их концентрации в эпоксидной основе.

Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. - СПб.: Химиздат, 2016. – 272 с.
2. Зарубина Л. П. Устройство полов. Материалы и технологии. – СПб.: БХВ-Петербург, 2011. – 320 с.
3. Гуль В.Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. – М., Химия, 1984. – 240 с.
4. Зеленская А. Д. Антистатическая бензостойкая самогрунтующаяся эпоксидная эмаль для нефтеперерабатывающей промышленности // Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". — Издательство Перо, Москва, 2018. С.502.
5. СНиП 2.03.13-88 Строительные нормы и правила. Полы. - М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2001. 19 с.

6. Волкова Л. И., Патрикеева М. К., Ламбрев В. Г. Электропроводящие эмали для формирования защитных антикоррозионных покрытий (патент №2368632, C09D5/24, 2009).
7. Effect of epoxy resin properties on the mechanical properties of carbon fiber/epoxy resin composites//H. He et al. 2013. P. 899 - 902.
8. The effects of zinc aluminum phosphate (ZPA) and zinc aluminum polyphosphate (ZAPP) mixtures on corrosion inhibition performance of epoxy/polyamide coating //S. Mousavifard et.al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013. V. 19. № 3. P. 1031-1039.
9. 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.
10. Ma P. C., Siddiqui N. A., Marom G., & Kim J. K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review// Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2010. P.1345-1367.
11. Guldi Dirk M., Prof. Dr. Nazario Martin Carbon Nanotubes and Related Structures: Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications //WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. – 2010. 562 p.

УДК 678.6.01

Редькина А.А., Яковлева К.А., Осипчик В.С., Кравченко Т.П., Аристов В.М.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УЛУЧШЕННЫМИ ПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА ОСНОВЕ АБС СОПОЛИМЕРОВ

Редькина Александра Андреевна, заведующая лабораторией кафедры технологии переработки пластмасс; e-mail: redkina_alexandra@mail.ru;

Яковлева Ксения Андреевна, студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

Аристов Виталий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе установлено оптимальное содержание (20 мас.%) вторичного сырья в исходном полимере. При этом наблюдалось повышение прочности при разрыве на 27% при сохранении показателя ударной вязкости с надрезом относительно исходного АБС, ударная вязкость без надреза возросла на 24%. Введение модификаторов позволило повысить относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость получаемых смесей, наблюдалось снижение технологической усадки и снижение температуры переработки.

Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирол, АБС-пластик, вторичный полимер, композиционные материалы, модификаторы, производительность процесса.

COMPOSITE MATERIALS WITH IMPROVED STRENGTH CHARACTERISTICS ON THE BASIS OF ABS COPOLYMERS

Retikina A.A., Osipchik V.S., Kravchenko T.P., Yakovleva K.A., Aristov V.M.

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

The optimal content (20 wt.%) secondary raw materials in the initial polymer. In this case, the improvement of the strength at break of 27% while maintaining the increased impact strength notched relative to the original ABS, the impact strength without notch increased by 24%. The introduction of modifiers allowed to increase the elongation at break and the toughness of the resulting mixtures, there was a decrease in technological shrinkage and a decrease in the processing temperature.

Keywords: acrylonitrile butadiene styrene, ABS plastic, secondary polymer, composite materials, modifiers, process performance.

За последние десятилетия значительно возрос интерес к конструкционным пластикам, а именно к поликарбонату, полиэтилентерефталату, полибутилентерефталату, к акрилонитрилбутадиенстиролу-АБС пластику. АБС - широко используется благодаря сочетанию высоких механических характеристик, стойкости к нагреванию и легкостью переработки, однако он имеет ряд недостатков, среди которых низкие атмосферостойкость и электроизоляционные свойства. АБС-пластики по своей природе являются экологически безвредными полимерами и обладают широким диапазоном переработки в изделия, в том числе в крупногабаритные сложной формы. Благодаря этому они успешно конкурируют с поливинилхлоридом в производстве сантехнического оборудования, в секторе строительства, а также широко используются для изготовления телефонных, кредитных карт, детских игрушек и др. [1].

В последнее время наблюдается устойчивая потребность в создании новых типов полимерных композиционных материалов на основе АБС пластика и его смесей с повышенными упруго-прочностными характеристиками.

Из-за активного внедрения полимеров в различные отрасли промышленности возрастает и

количество твердых бытовых отходов. Для решения данной экологической проблемы применяют вторичную переработку отходов, которая также позволяет сократить количество использования первичного сырья. Однако, при этом возникает ряд сложностей:

- нестабильность технологических параметров, ввиду изменения вязкости композиций, включающих в себя вторичные полимеры;
- вторичное сырье обладает худшими механическими и технологическими свойствами в сравнении с исходными полимерами.

В настоящее время изучение вторичной переработки полимеров находится на стадии развития, поэтому возникает острая проблема использования избытка отходов при производстве полимерных материалов [2-3].

Вторичный АБС-пластик (ВАБС) – это технологические отходы вакуумформовочного производства изделий, получаемых экструзией и литьем под давлением, а именно, крупных деталей автомобилей, корпусов крупной бытовой техники, радио- и телеаппаратуры и другие. Свойства материала, подверженного термомеханохимическому воздействию в процессе переработки, снижаются.

На первом этапе работы были исследованы следующие марки АБС-пластика, обладающие различной текучестью: 2020, 2035, ER400. Как видно из рисунка 1 с увеличением времени выдержки при температуре 220°С для всех марок АБС наблюдается снижение показателя текучести расплава (ПТР), более резкое снижение отмечается для марки АБС2035, что свидетельствует об увеличении вязкости расплава и возможных трудностях при переработке данной марки. Для АБС марки ER400 заметна плавная тенденция уменьшения ПТР, что, по-видимому, может характеризовать данную марку более термостабильной относительно марок 2020 и 2035.

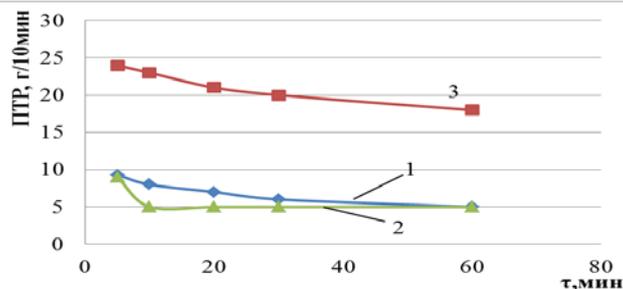


Рис. 1. Термостабильность различных марок АБС-пластика (1 – ER400, 2 – АБС2020, 3 – АБС2035)

Таблица 1. Свойства смеси первичного и вторичного АБС-пластика

Композиция	А, кДж/м ²		σ_p , МПа	ϵ , %	$\sigma_{и}$, МПа	ПТР, г/10 мин
	Без надреза	С надрезом				
АБС	59	24	26	24	60	9
ВАБС	51	21	31	12	53	8
АБС+10%ВАБС	75	22,5	22	16	57	8
АБС+20%ВАБС	73	24	33	12	58	7
АБС+30%ВАБС	66,5	21	20	11	57	5

С увеличением доли вторичного АБС в исходном полимере ударная вязкость (А) образцов без надреза увеличилась на 13 - 27%, другие прочностные характеристики, а именно, относительное удлинение (ϵ), прочность при изгибе ($\sigma_{и}$) и показатель текучести расплава (ПТР) несколько снижаются. Однако, для композиции с концентрацией ВАБС 20 мас.% в исходном полимере прочность при разрыве увеличилась на 27% при сохранении показателя ударной вязкости с надрезом относительно исходного АБС, также отмечается увеличение ударной вязкости без надреза на 24%. Возможно, такое повышение свойств, особенно по сравнению со вторичным АБС, обусловлено ростом эластичной фазы в ходе прошедшей деструкции и разницы молекулярной массы исходного и вторичного АБС.

Исходя из вышеприведенных данных, была выбрана оптимальная концентрация смеси - АБС+20 мас.% ВАБС, которую в дальнейшем наполняли полыми стеклянными микросферами (ПСМС), а также в качестве модификатора использовали термоэластопласт СЭБС (SEBS) – блок-сополимер стирола и термопластичных эластомеров этилена/бутадиена, который близок по химической природе с АБС и позволит повысить физико-механические характеристики смеси исходного и

Физическая модификация полимеров осуществляется путем введения добавок с последующим механическим смешением, экструдированием и получением готового компаунда с новыми свойствами [4]. Каждая стадия переработки влияет на конечные свойства полимера, поэтому были проведены исследования влияния многократной переработки на свойства изученных марок АБС-пластика. Отмечено, что только для ER400 физико-механические свойства плавно снижаются с ростом кратности переработки из-за уменьшения молекулярной массы, что, очевидно, является следствием термомеханохимической деструкции.

Таким образом, данная марка АБС пластика была выбрана для разработки композиций с вторичным полимером. В ходе исследования установлено оптимальное содержание (20 мас.%) вторичного сырья (ВАБС) в исходном АБС пластике (таблица 1).

вторичного АБС. Были выбраны оптимальные концентрации добавок, которые ранее в работах кафедры подтвердили эффективность при введении в поликарбонат: 0,5 мас.% ПСМС и 2 мас.% СЭБС [5].

Введение модификаторов позволило повысить относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость получаемых смесей. Как известно, введение полых стеклянных шариков в небольших количествах обеспечивают эффект «скольжения», положительно влияя на свойства конечного материала и производительность переработки.

При введении каждой добавки в отдельности в полимерную матрицу наблюдается рост показателей физико-механических свойств. Установлено, что при совместном введении в смесь исходного полимера и вторичного добавок ПСМС и СЭБС в концентрации 0,5 мас.% и 2 мас.% соответственно, наблюдается синергетический эффект, в результате которого ударная вязкость без надреза увеличилась на 27%, а с надрезом в 2,5 раза при незначительном изменении предела текучести при растяжении. Важным показателем, полученным в данной работе, явилось снижение технологической усадки, что позволит обеспечить высокую размерную стабильность при производстве изделий различными методами переработки (таблица 2).

Таблица 2. Свойства смеси АБС и ВАБС при введении модификаторов

Композиция	А, кДж/м ²		σ_p , МПа	ϵ , %	σ_n , МПа	U_t , %	ПТР, г/10 мин
	Без надреза	С надрезом					
АБС	59	24	28	22	60	0,81	9
АБС+20%ВАБС	75	24	33	12	58	0,87	7
АБС+20%ВАБС+0,5%ПСМС	58	47	33	17	58	0,42	10
АБС+20%ВАБС+2%СЭБС	70	57	29	25	55	0,31	8
АБС+20%ВАБС+0,5%ПСМС+2%СЭБС	81	59	29	30	56	0,37	9
ВАБС+10%суперконц.	70,5	42	29	30	51	0,67	10,5

Как видно из таблицы 2, введение добавок в виде суперконцентрата (на основе первичного полимера) во вторичный АБС (последняя строка) позволило облегчить процесс переработки и получить композицию с пониженной вязкостью и высоким комплексом свойств по сравнению с исходным полимером.

Полученные данные показателя текучести расплава (ПТР), производительности процесса переработки (Q) и линейной скорости экструдата (V) приведены в таблице 3. Введение 0,5 мас.% микросфер приводит к увеличению линейной скорости расплава композиции АБС+20мас.% ВАБС.

Таблица 3. Технологические свойства разработанных композиций

Композиция	ПТР, г/10 мин	Q, кг/час	V, м/с
АБС	9,3	0,85	0,008
АБС+20%ВАБС	6	0,79	0,0075
АБС+20%ВАБС+0,5%ПСМС	7	0,82	0,0078
ВАБС+10 мас.% суперконцентрат	5,5	0,80	0,076

Производительность процесса (Q) при этом увеличивается также при введении только 0,5мас.% ПСМС. Введение термоэластопласта в композицию снижает ПТР и технологические параметры переработки композиций. Помимо этого, было установлено, что при введении микросфер удается снизить температуру процесса переработки с 235-245 °С до 220-230 °С, что, в свою очередь, позволит уменьшить энергозатраты в производственных условиях получения получаемых композиций [6-7].

Таким образом, разработанные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками на основе смеси исходного и вторичного АБС могут быть рекомендованы для производства некоторых технических изделий, в которых требуются менее жесткие качественные

показатели (различная тара, ящики, баки для мусора и т.п.). Возможно, основные препятствия для использования смеси вторичного АБС с исходным имеют в настоящее время скорее экономический, чем технический характер.

Список литературы

1. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Литье пластмасс. Справочник по литьевым термопластичным материалам. АБС., 2011. 100 с.
2. Черп О.М., Виниченко В.Н. Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход. – М.: Эколайн, 1996. С. 11–25.
3. Anandhan S., De P. P., De S. K., Bhowmick Anil K., Bandyopadhyay S. Новые термопластичные эластомеры на основе акрилонитрил-бутадиен-стирольного сополимера из отходов компьютерного оборудования и нитрильного каучука. Novel thermoplastic elastomers based on acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer (ABS) from waste computer equipment and nitrile rubber// Rubber Chem. and Technol. 2003. 76. N 5. PP. 1145-1163.
4. Tao Pei, Xu Guoyang, Zhang Kaizhou, He Li Влияние стеклянного бисера на свойства сплава поливинилхлорид - акрилонитрил-бутадиенстирольный сополимер//Plast. Sci. and Technol. 2010. 38. N 5. PP. 50-53.
5. Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А., Водовозов Г.А. Вторичная переработка отходов производства поликарбонатных изделий // Успехи в химии и химической технологии, 2013. XXVII (№ 3). С. 64-68.
6. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология. – СПб: ЦОП «Профессия», 2014. 557с.
7. Oliveira M.J., Brito A.M., Costa M.C., Costa M.F. Gloss and surface topography of ABS: A study on the influence of the injection molding parameters // Polym. Eng. Sci. 2006. V. 46, № 10. P. 1394-1401.

УДК 667.64:678.026

Севаева Г.С., Андреев А.Н., Олихова Ю.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ФРАКЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Севаева Галина Степановна, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: galka-sevaeva@bk.ru;

Андреев Александр Николаевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: alex.dergunow@gmail.com;

Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: yuolihova@muctr.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучаются композиции на основе эпоксидной смолы марки ЭД-20 и фракций полиэтиленполиаминов, полученные путём перегонки под вакуумом. В ходе исследований было установлено, что применение отдельных фракций полиэтиленполиаминов в качестве отвердителей позволяет получать материалы с более высокими прочностными характеристиками, чем при отверждении исходным отвердителем.

Ключевые слова: полиэтиленполиамин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, эпоксидные смолы, перегонка, ударная вязкость, теплостойкость.

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON EPOXY RESIN AND FRACTIONS OF POLYETHYLENEPOLYAMINE

Sevaeva G.S., Andreev A.N., Olihova Yu.V.

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

Epoxy materials based on epoxy resin ED-20 and fractions of polyethylene polyamines, obtained by distillation under vacuum, are investigated. During the studies it was found that the fractions of polyethylenepolyamines, used as hardeners of epoxy resin provide materials with higher strength characteristics, then cured with initial hardener.

Key words: polyethylenepolyamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, epoxy resin, distillation, impact strength, heat resistance

Чертой, отличающей полимерные материалы на основе эпоксидных смол, является уникальное сочетание прочностных, диэлектрических, адгезионных, теплофизических, влагозащитных и других свойств. За счет этих показателей полимерные материалы на основе эпоксидных смол используются в качестве основы для клеев, лакокрасочных покрытий, компаундов и армированных пластиков. Все приведенные свойства вместе с удобным для эксплуатации в технических целях и агрегатным состоянием композиций, обусловили их широкое применение в различных отраслях промышленности, на транспорте, в строительстве и сельском хозяйстве[1].

Отверждение эпоксидных смол происходит за счет наличия в их молекулах двух видов функциональных групп – эпоксидных и гидроксильных. В качестве отвердителей используют органические, неорганические и элементоорганические соединения. На протяжении длительного времени, вследствие своей доступности и дешевизны, одними из наиболее часто применяемых отвердителей являются технические полиэтиленполиамины (ПЭПА)[2,3]. Отвердитель

ПЭПА представляет собой смесь линейных и разветвленных алифатических и ароматических аминов, а также аминоспиртов различной молекулярной массы [4].

Согласно литературным данным фракции ПЭПА содержат: первая – воду (2-5 масс. %), во всех остальных фракциях содержатся амины, причем во фракциях с более низкой температурой кипения преобладают линейные амины невысокой молекулярной массы – диэтилентриамин, триэтилентетрамин, а с повышением температуры кипения в составе фракций начинают преобладать ароматические и разветвленные амины[5].

В качестве объектов исследования выступали композиции, полученные отверждением эпоксидиановой смолы ЭД-20 различными фракциями ПЭПА. Разделение отвердителя ПЭПА на фракции проводили путем перегонки под вакуумом. Перегонку ПЭПА осуществляли в вакууме (20-27 мм рт. ст.) при продувке азотом, в интервале температур 20-200 °С. В результате вакуумной перегонки было получено 5 фракций, характеристика которых представлена в таблице 1.

Таблица 1. Фракционный состав отвердителя ПЭПА

Номер фракции	Внешний вид	Температурный интервал, °С	Содержание фракции, масс. %	pH
1	Прозрачная бесцветная низковязкая жидкость	55-75	2,07	7
2	Прозрачная бесцветная низковязкая жидкость	75-110	1,70	11
3	Светло-желтая прозрачная низковязкая жидкость	120-160	14,20	10
4	Прозрачная низковязкая жидкость желтого цвета	165-172	17,28	9,5
5	Слабовязкая прозрачная жидкость желтого цвета	182-200	9,50	9
Кубовый остаток	Высоковязкая жидкость темно-коричневого цвета	> 200	54,42	9

Смешение эпоксидной смолы с отвердителем производилось в соотношении 10 массовых частей (м.ч.) отвердителя на 100 м.ч. ЭД-20. Выбор одинакового соотношения компонентов, независимо от вида отвердителя, был обусловлен необходимостью сравнения свойств отвержденных композиций. Для исследования были изготовлены серии образцов с фракциями 2,3,4 и 5, полученными при вакуумной перегонке ПЭПА.

Критериями оценки служили разрушающее напряжение при изгибе, ударная вязкость и деформационная теплостойкость образцов, определяемые по стандартным методикам.

Прочность полученных образцов при изгибе определяли методом двухопорного изгиба по ГОСТ 4648-2014. В таблице 2 приведены полученные данные о прочности при изгибе образцов отвержденных связующих.

Таблица 2. Прочность при изгибе исследуемых образцов

Композиции	Прочность при изгибе МПа
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ПЭПА (10 м.ч.)	5,6
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 2 (10 м.ч.)	21,8
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 3 (10 м.ч.)	9,8
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 4 (10 м.ч.)	24,1
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 5 (10 м.ч.)	22,2

Испытания образцов на изгиб относятся к статическим, при которых поглощение энергии материалом происходит медленно. На практике материалы поглощают энергию намного быстрее, например, в результате падения предметов, столкновений и других ударных воздействий. Испытания образцов на прочность при ударе имитируют данные условия. Ударную вязкость образцов определяли на приборе Динстат, расчеты производили по ГОСТ 14235-69. Данные об ударной вязкости образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Ударная вязкость исследуемых образцов

Композиции	Ударная вязкость, кДж/м ²
ЭД-20 (100 м.ч.) + отвердитель ПЭПА (10 м.ч.)	1,9
ЭД-20(100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 2 (10 м.ч.)	2,8
ЭД-20(100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 3 (10 м.ч.)	4,1
ЭД-20(100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 4 (10 м.ч.)	5,2
ЭД-20(100 м.ч.) + отвердитель ФРАКЦИЯ 5 (10 м.ч.)	4,7

Определение параметров сетчатой структуры и изучение деформационной теплостойкости исследуемых композиций проводили методом термомеханического анализа на консистометре Хепплера. На рисунке 1 приведены термомеханические кривые отвержденных образцов.

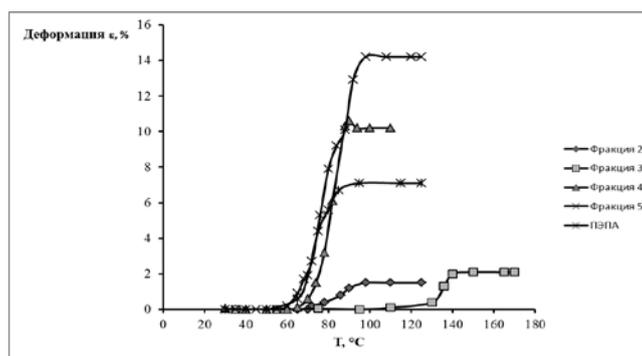


Рис. 1. Термомеханические кривые ЭД-20, отвержденной различными отвердителями

В таблице 4 приведены параметры сетчатой структуры отвержденных композиций, к которым относятся молекулярная масса отрезка цепи, заключенного между узлами шивки (M_c) и плотность сетки (n_c), а также значения модуля высокоэластичности (E_B) и температуры стеклования (T_c), характеризующей деформационную теплостойкость композиций.

Таблица 4. Параметры сетчатой структуры исследуемых образцов

Состав	M_c , г/моль	$n_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³	E_v , МПа	T_c , °С
ЭД-20 (100 м.ч.) + ПЭПА (10 м.ч.)	6230	0,21	1,76	65
ЭД-20 (100 м.ч.) + ФРАКЦИЯ 2 (10 м.ч.)	1260	0,97	8,3	71
ЭД-20 (100 м.ч.) + ФРАКЦИЯ 3 (10 м.ч.)	2000	0,63	5,9	107
ЭД-20 (100 м.ч.) + ФРАКЦИЯ 4 (10 м.ч.)	9150	0,14	1,2	66
ЭД-20 (100 м.ч.) + ФРАКЦИЯ 5 (10 м.ч.)	11360	0,11	0,88	58

В результате хромато-масс-спектрометрического и газохроматографического анализа фракций ПЭПА было установлено, что фракция 1 представляет собой воду, основным компонентом фракции 2 является диэтилентриамин (более 90 масс. %), являющийся алифатическим амином линейного строения. Фракция 3 состоит более, чем на 98 масс. % из диэтилентриамин и аминоэтилпиперазина в соотношении 6:4. Фракции 4 и 5, также, как и фракция 3, содержат смесь алифатических и ароматических аминов различного строения. Во фракциях 3-5 имеются в различных соотношениях первичные, вторичные и третичные, алифатические и ароматические амины, которые, как известно, обладают неодинаковой отверждающей способностью. Очевидно этим, а также не оптимальным соотношением эпоксидной смолы и отвердителя, объясняется низкая плотность сшивки эпоксидных композиций, отвержденных фракциями 4 и 5.

Таким образом, можно заключить, что образцы, отвержденные фракциями ПЭПА, обладают более высокими деформационно-прочностными свойствами. Применение фракции 2 в качестве отвердителя позволяет получить густосетчатые образцы; наибольшей теплостойкостью обладают

композиции, отвержденные фракцией 3 ПЭПА. Для создания материалов с улучшенным комплексом свойств требуется проведение дальнейших работ по оптимизации соотношения «смола-отвердитель». Следует также рассмотреть возможность комбинации отдельных фракций ПЭПА.

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А. и др. Полимерные композиционные материалы: структура свойства, технология. – СПб: ЦОП «Профессия». – 2014. – 560 с.
2. Михайлин Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Научные основы и технологии. 2008. – 822 с.
3. Еселев А. Д., Бобылев В. А. Отвердители для клеев на основе эпоксидных смол // Клеи. Герметики. Технологии. – 2005. – № 4. – С. 2-8.
4. Бондарева С.О., Муринов Ю.И. Экстракция меди (II) из аммонийных растворов диацелированными полиэтиленполиамины // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. №3. С. 696-700.
5. Патент СССР № 767086, 30.09.80.

УДК 678.5

Синюков Д.О., Кулиев К.Д., Шерышев М.А., Николаева Н.Ю.

ФОРМООБРАЗУЮЩИЕ ДЕТАЛИ ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ, СПОСОБЫ ИХ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Синюков Денис Олегович, магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, e-mail: den.sinyukow@yandex.ru;

Кулиев Константин Дмитриевич, магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Николаева Наталья Юрьевна, к.х.н., доцент кафедры экономической теории;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

Ключевые слова: *формообразующие детали, литье под давлением пуансон, матрица, литьевая форма, сталь.*

В настоящей работе рассмотрены основные способы изготовления формообразующих деталей пресс-форм для литья под давлением. Представлены возможные варианты их изготовления с учетом конструкции формируемого изделия.

FORMING DETAILS OF TOOL FOR MOLDING UNDER PRESSURE, THEIR MANUFACTURING METHODS AND CONSTRUCTIVE FEATURES

Sinyukov D.O., Kuliev K.D., Sheryshev M.A., Nikolayeva N.Yu.

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

In this work consider the main methods of manufacturing forming parts of molds for injection molding. Possible variants of their production taking into account the design of the molded product are presented.

Keywords: *forming parts, injection molding, punch, matrix, injection mold, steel.*

В настоящее время изделия из пластмасс набирают большую популярность в различных сферах деятельности человека. Прежде всего, это связано с такими преимуществами как: прочность, лёгкость, удобство эксплуатации, невысокая стоимость конечной продукции. Одним из наиболее распространенных методов изготовления полимерных изделий является метод литья под давлением. Данный способ используется как в условиях серийного, так и массового производства и предполагает проектирование формирующего инструмента – литьевой формы различной сложности для изготовления конечного изделия.

Основным элементом любой литьевой формы являются формообразующие – это детали, которые при соединении создают полость, обеспечивающую формование изделий заданной конфигурации. К оформляющим деталям относятся: пуансоны, матрицы, знаки, вставки, плиты и т.д. Изготовление этих элементов может быть осуществлено различными методами: электроэрозионная обработка, точное литье, полугорячее выдавливание, порошковая металлургия, гальваноластика и т.д. Выбор того или иного способа изготовления формообразующих зависит от ряда условий: максимальный размер обрабатываемой детали, качество размеров рабочей полости, необходимое время на ее выполнение, шероховатость поверхности рабочей полости и т.д.

Некоторые способы изготовления формообразующих деталей:

1. Электроэрозионная обработка. Суть данного метода состоит в том, что поверхность

обрабатываемого металла разрушается под действием электрических разрядов. В месте разряда металл локально оплавляется, образуя лунку при испарении. Существует несколько вариантов технологии электроэрозионной обработки: вырезание, прошивание, копирование. Прошивание и копирование выполняется с помощью электродов – инструментов, изготовленных из латуни, углеродистых масс, меди, которые по своей форме повторяют конфигурацию обрабатываемой полости. Вырезание осуществляется непрофильным электродом-проволокой диаметром 0,08–0,3 мм и производят по шаблонам, копирам, а на станках ЧПУ – по программам.

2. Метод порошковой металлургии используют для получения заготовок формообразующих деталей (ФОД). Металлический порошок прессуется в стальной пресс-форме, затем происходит спекание в печах при определенной температуре.

3. Гальваноластика – воспроизведение поверхности модели с помощью осаждения на нее сплава из электролита или металла.

4. Точное литье – заливка расплавленного металла в керамические формы.

5. Плазменное напыление. На предварительно изготовленную металлическую или керамическую модель напыляют порошковую композицию, при этом в качестве источника тепла используют низкотемпературную плазменную струю.

Несмотря на то, что ФОД могут быть изготовлены различными способами, качество обработки должно соответствовать следующим требованиям: на поверхности готовых деталей не

должно быть трещин, следов коррозии, механических повреждений, которые ухудшают прочность, эксплуатационные качества и внешний вид будущих изделий [1].

Немаловажным фактором изготовления ФОД является материал. Как правило, формообразующие детали могут быть изготовлены из стали либо цветных металлов. Срок службы пресс-форм главным образом зависит от стойкости ФОД, а она связана с правильным выбором марки стали, режимов ее термообработки или упрочнения [1]. Решающими факторами, определяющими выбор той или иной марки сталей, является: конфигурация конструкции из ФОД, серийность выпуска, тип перерабатываемого материала, гнездность пресс-формы. Возможные марки сталей для изготовления ФОД регламентируются согласно ГОСТ 27358-87. Твёрдость рабочих частей ФОД 45-55 HRC.

В условиях серийного производства ФОД можно изготавливать из сплавов цветных металлов: цинка, меди, алюминия и др. Например, бериллиевая бронза, обладающая высокой твердостью, покрытая хромовым покрытием, используют для матриц, формирующих небольшие тонкостенные изделия. Никель-кобальтовые материалы используются для получения ФОД методом гальванопластики. Формообразующие поверхности, полученные таким образом, имеет высокое качество поверхности и точность размеров; дополнительная механическая обработка, термообработка и хромирование не требуется.

Рассмотрим некоторые конструктивные особенности матриц и пуансонов. При проектировании пуансонов и матриц форм важным является определение оформляющей поверхности этих деталей. Для этого требуется определить, каким образом поверхность изделия распределяется между оформляющими деталями, то есть определить положение изделия в форме, плоскость ее размыкания, характер перемещения изделия и оформляющих деталей при удалении изделия из формирующей полости. При этом совпадение пуансона и матрицы должно быть точным, недопустимо образование «острых кромок».

Пуансон и матрица литевых форм могут быть как цельными, так и составными.

Формообразующие детали проектируют составными, когда необходимо изготавливать изделия с поднутрениями, большим количеством пазов, отверстий, которые могут располагаться как в направлении главного движения полуформ, так и перпендикулярно ему. На рисунке 1 показана модель изделия «Цветочный горшок», вариант выполнения составной матрицы показан на рисунке 2.



Рис. 1. Модель изделия «Цветочный горшок»



Рис. 2. Составная матрица для изделия «Цветочный горшок»

Разбиение матрицы на составляющие элементы позволяет упростить процесс обработки деталей и обеспечивает доступ к труднодоступным элементам формообразующих. В данном случае наружная поверхность оформляется матрицей, наружная поверхность доньшка оформляется второй матрицей, в которой установлена вставка. На вставке имеются выступы, которые формируют отверстия, выполненные в доньшке изделия, а также дополнительные знаки, формирующие внутреннюю часть изделия. Эти знаки установлены во вставке. Фиксация вставок и их ориентация в матрице осуществляется с помощью штифтов. Матрицы соединяются между собой с помощью болтов (на рисунке не показаны).

К преимуществам составной формы можно отнести возможную замену формообразующих деталей в случае их износа.

Рассмотрим особенности цельных формообразующих деталей. Конструкции такого типа обладают меньшей надежностью (из-за их износа, возможно затекание расплава, облой), но имеют большую прочность, лучше противостоят внешним нагрузкам. Такие матрицы чаще всего используются в одногнездных формах при изготовлении изделий больших размеров. С целью уменьшения размеров формы и возможного сближения гнезд в многогнездных формах применяются цельные матрицы.

Стоит отметить, что конструкция ФОД также влияет на извлечение готового изделия из формы. С целью облегчения этого процесса поверхности

матрицы или пуансона придают небольшую конусность. Углы уклона принимают от долей до нескольких градусов. Их следует вводить с учётом усадки, глубины формующей полости, жесткости материала изделия, качества (шероховатости) поверхности формообразующих деталей литейной формы [2]. Чем больше угол уклона (конусность) ФОД, тем меньше первоначальное усилие отрыва изделия. Конструкции таких форм имеют упрощенную систему выталкивания изделия. Придание конусности пуансону способствует обдуванию его поверхности воздухом, а это позволяет устранить вакуум в месте контакта, который не только затрудняет извлечение отливки, но и ведет к ее повреждению. На рисунке 3 показаны два варианта конструкции пуансона и матрицы. Слева матрица имеет небольшие углы наклоны, что облегчает выталкивание изделия из формующей полости после размыкания формы, а углы уклона пуансона способствуют облегчению «сталкивания» изделия с пуансона. Справа конусность пуансона и матрицы отсутствует, извлечение изделия из формы затруднено. Отливка извлекается из формы с большим усилием и может «зависнуть» на пуансоне.

В целом, изделия могут и не иметь углов уклона, тогда матрица изготавливается составной, например, с раздвижной полуматрицей, чтобы при ее размыкании можно было отделить изделие от двух полуформ. Конструкции таких форм позволяют изготавливать изделия сложной формы, с текстурированной поверхностью, поднутрениями. Недостатками таких форм является возможность образования большего количества облоя, который будет замечен на поверхности готового изделия. Дополнительные поверхности разъема ведут к усложнению конструкции и требуют введения дополнительных элементов для перемещения подвижных частей пресс-формы.



Рис. 3. Иллюстрация процесса извлечения изделия из формы в зависимости от конструкции ФОД

Таким образом, изготовление формообразующих деталей пресс-формы сопряжено с множеством факторов: конфигурацией формируемого изделия; типом перерабатываемого материала, количеством гнезд в форме и т.д. От этих параметров будет зависеть конструкция ФОД. При верно спроектированной и изготовленной формующей оснастке можно добиться получения изделия высокого качества, а также осуществить свободное удаление отливки из формы.

Авторы выражают благодарность конструкторскому отделу предприятия ООО «ТЭК Техоснастка» за предоставленную информацию для написания данной статьи.

Список литературы

1. Басов Н.И., Брагинский В.А., Казанков Ю.В. Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов: Учебник для вузов. – М.: Химия, 1991. – 352 с.
2. Мэллой Р.А. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением / Пер. с англ. под ред. В.А. Брагинского, Е.С. Цобкалло, Г.В. Комарова. – СПб.: Профессия, 2006. – 512 с.

УДК 667.6

Скирко П.В., Макаров А.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю., Ко Зо Аунг

МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМАХ

Скирко Полина Владимировна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: skivko.polina@rambler.ru;

Макаров Алексей Викторович, аспирант кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: makarovalexey16@gmail.com;

Силаева Анна Александровна, ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н. профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Ко Зо Аунг, магистрант 1 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

В данной работе были получены микрокапсулы с оболочкой из полиметилметакрилата, наполнитель – ингибитор коррозии бензотриазол. Исследованы две технологии инкапсулирования: метод суспензионной полимеризации и метод испарения растворителя. Определены оптимальные параметры синтеза.

Ключевые слова: микрокапсулы, лакокрасочные покрытия, полиметилметакрилат.

TECHNIQUES OF OBTAINING MICROCAPSULES FOR USE IN PAINT COATINGS

Skivko P.V., Makarov A.V., Silaeva A.A., Kvasnikov M.Y., Ko Zo A.

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

In this paper microcapsules were obtained, shell-material – polymethylmethacrylate, core material - corrosion inhibitor benzotriazole. Two methods of encapsulation were investigated: method of suspension polymerization and solvent evaporation method. Optimal process parameters were determined.

Keywords: microcapsules, paint coatings, polymethylmethacrylate.

В настоящее время активно развиваются так называемые «умные» материалы. Их главная особенность – способность изменять свои свойства под действием различных факторов окружающей среды и при этом противостоять воздействию этих факторов. К умным материалам, в частности, относятся самозалечивающиеся покрытия. Самозалечивающиеся покрытия позволяют значительно увеличить срок службы изделия. Под действием механических нагрузок, температуры или других факторов оболочка микрокапсул разрушается, и активное вещество выделяется в покрытие. В зависимости от свойств активного вещества оно может либо восстанавливать трещины и царапины в покрытии, либо придавать ему антикоррозионные свойства или способность к самосмазыванию [1].

Для защиты металлических конструкций от коррозии грунтовочный слой наносят методом электроосаждения, так как данный способ обеспечивает равномерное нанесение покрытия даже в труднодоступных местах. Однако, из-за особенностей протекания процесса электроосаждения необходимо, чтобы в ванне поддерживалось определенное значение pH, из-за чего в подобные составы нельзя внедрять ингибиторы коррозии, так как в большинстве случаев они сильно влияют на pH среды [2].

Внесение в составы для электроосаждения микрокапсул с ингибитором коррозии позволит улучшить антикоррозионные свойства покрытия. Оболочка микрокапсулы будет предотвращать преждевременное выделение антикоррозионного агента в состав. Предположительно, при отверждении покрытия оболочка микрокапсул будет расплавляться, и ингибитор коррозии равномерно распределится в покрытии. Расплавленный полимер также может дополнительно придавать покрытию армирующие свойства.

На основе анализа литературных данных в качестве материала для оболочки микрокапсул был выбран полиметилметакрилат (ПММА), так как он плавится при умеренных температурах (160-250°C). Для синтеза микрокапсул были подобраны две методики инкапсулирования: метод суспензионной полимеризации и метод испарения растворителя [3], [4]. В качестве ингибитора коррозии был выбран бензотриазол (БТА). Для проведения процесса инкапсулирования необходимо, чтобы наполнитель для микрокапсул не растворялся в дисперсионной среде, но при этом был растворим в мономере.

Метод суспензионной полимеризации состоит из нескольких стадий. На первой стадии за счет того, что мономер не растворим в дисперсионной среде, образуются капли эмульсии, стабилизированные поверхностноактивным веществом (ПАВ). В каплях

находится мономер, в котором растворен ингибитор коррозии и инициатор полимеризации. На второй стадии происходит иницирование роста цепи, молекулярная масса полимера постепенно увеличивается и капля затвердевает. Так как суспензионная полимеризация по своей сути является полимеризацией в массе, морфология капсул, полученных данным способом, отличается от стандартных капсул: у них отсутствует полимерная оболочка как таковая, а ингибитор коррозии находится в массе полимера.

В ходе исследования было установлено, что наибольшее влияние на ход процесса оказывает интенсивность промешивания, соотношение мономер: дисперсионная среда и концентрация ПАВ. Капсулы, полученные методом суспензионной полимеризации, представлены на рисунке 1.

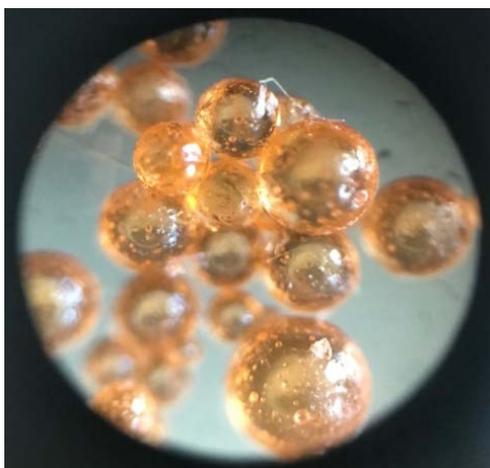


Рис. 1. Изображение капсул, полученных методом суспензионной полимеризации

Размер капсул, полученных методом суспензионной полимеризации, оценивался по медиальному значению и составил 1065 мкм. Концентрация ингибитора коррозии в капсулах составила 61%, что является достаточно высоким показателем. Для внесения капсул в электроосажденное покрытие необходимо, чтобы их размер был существенно меньше, поэтому в дальнейших исследованиях использовался метод испарения легколетучего растворителя.

Для получения микрокапсул методом испарения растворителя полимер, как и ингибитор коррозии, растворяют в растворителе. В данной работе использовался дихлорметан, так как он является легколетучим растворителем, в котором растворяется как ПММА, так и БТА. Затем полученный раствор постепенно вводят в водный раствор поливинилового спирта (ПВС), в результате чего образуется эмульсия. При интенсивном перемешивании, по мере испарения дихлорметана, полимер теряет свою растворимость, в результате чего образуются твердые капсулы.

В ходе исследования было изучено влияние различных эмульгаторов и стабилизаторов на ход процесса. При добавлении второго ПАВ – додецилсульфата натрия, образуются капсулы

меньшего диаметра, но концентрация БТА в них слишком мала, поэтому оптимально использовался один стабилизатор ПВС. Также было изучено влияние концентрации ПВС на размер получаемых микрокапсул. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Размер микрокапсул

Концентрация ПВС по массе, %	Медиальное значение размера капсул, мкм	Выход, %
1	407	30
1,5	175	22
2	151	13

Видно, что оптимальная концентрация ПВС в системе составила 1,5 %, так как при данной концентрации существенно уменьшается размер микрокапсул, но выход остается средним. Фотография микрокапсул, полученных при оптимальной концентрации ПВС, представлена на рисунке 2.



Рис. 2 Микрокапсулы, полученные методом испарения растворителя (концентрация ПВС 1,5%)

Также одной из важнейших характеристик получаемых микрокапсул является концентрация ингибитора коррозии внутри капсулы. Поэтому было изучено влияние соотношения полимер/ингибитор на концентрацию БТА в капсулах. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2. Размер микрокапсул

Соотношение ПММА: БТА	Медиальное значение размера капсул, мкм	Концентрация БТА, %	Выход, %
1:1	407	15	30
1:2	306	23	19,6
1:3	177	28	10,4

Видно, что оптимальное соотношение полимер/ингибитор составило 1:2, так как при этом соотношении концентрация бензотриазола в капсулах значительно увеличивается, а выход остается на среднем уровне. Также размер капсул

уменьшается практически на 100 мкм при увеличении количества БТА, что является положительным эффектом. Фотография микрокапсул, полученных при оптимальном соотношении полимер/ингибитор, представлена на рисунке 3.

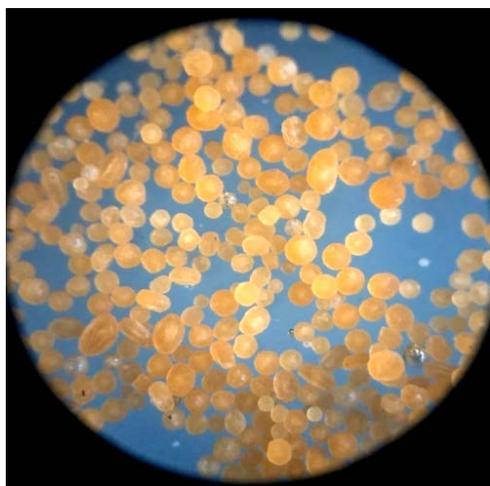


Рис. 3. Микрокапсулы, полученных методом испарения растворителя (соотношение полимер: ингибитор 1:2)

Таким образом, были проанализированы две методики получения микрокапсул с ингибитором коррозии. Метод испарения растворителя позволяет получать микрокапсулы существенно меньшего диаметра, однако концентрация антикоррозионного агента значительно выше в капсулах, полученных методом суспензионной полимеризации. Оптимальной технологией на данном этапе является метод испарения легколетучего растворителя, так как размер является определяющей характеристикой микрокапсул для электроосажденных покрытий. Однако данная технология имеет также ряд недостатков: во время синтеза происходит испарение растворителя, из-за чего данный

компонент невозможно использовать повторно. При этом время синтеза микрокапсул с помощью метода испарения растворителя значительно более длительное по сравнению с методом суспензионной полимеризации.

При исследовании полученных капсул было установлено, что БТА находится внутри капсул, а не на их поверхности, благодаря чему капсулы стабильны в нейтральной, кислой и основной средах. Стабильность капсул в растворах с различным значением pH позволит в дальнейшем вносить их в составы для электроосаждения: предположительно ингибитор не будет выделяться в процессе нанесения покрытия методом электроосаждения, благодаря чему система будет оставаться стабильной.

Список литературы

1. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И., Самовосстанавливающиеся материалы: обзор механизмов самовосстановления и их применений // Видеонаука. – 2018. – №1(9). –Р. 30.
2. Квасников М.Ю., Крылова И.А.. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001, №4. Р.10-15.
3. Al-ShannaqR., M. FaridM., Al-Muhtaseb S., Kurdi J., Emulsion stability and cross-linking of PMMA microcapsules containing phase change materials// Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2015. – №132. – P. 311–318.
4. Li H., Cui Y., Wang H., Zhu Y., Wang B., Preparation and application of polysulfone microcapsules containing tung oil in self-healing and self-lubricating epoxy coating//Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2017.–№518.– P.181–187.

УДК 678.5

Фатеенкова К.А., Радзинский С.А., Кравченко Т.П., Корягина П.С., Яковлева К.А.

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ АБРАЗИВОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ ИЗ ПОЛИКАРБОНАТА

Фатеенкова Кристина Анатольевна, студентка бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс,

e-mail: krista097@rambler.ru;

Радзинский Сергей Анатольевич, к.х.н., начальник лаборатории поликарбонатов АО Института пластмасс имени Г.С. Петрова;

Россия, 111024, Москва, Перовский проезд, д. 35.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., с.н.с., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс;

e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com;

Корягина Полина Сергеевна, студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;**Яковлева Ксения Андреевна**, студентка бакалавриата 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

Данная работа посвящена разработке оптически прозрачного защитного покрытия для листового поликарбоната. Показано влияние полиуретанового покрытия и добавки коллоидного кремния на свойства поликарбоната. В ходе проведенных исследований предложен способ получения оптически прозрачных полиуретановых покрытий на изделия из поликарбоната с повышенной твердостью и абразивостойкостью, устойчивых к воздействию высоких динамических и температурных воздействий.

Ключевые слова: поликарбонат, абразивостойкость, полиуретановое покрытие, коллоидный кремний.

DEVELOPMENT OF STRUCTURE OPTICALLY TRANSPARENT RESISTANCE TO ABRASION COVERINGS FOR ORGANIC GLASSES FROM POLYCARBONATE

Fateenkova K. A., Radzinsky S. A., Kravchenko T. P., Koriagina P.S., Yakovleva K.A.

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

This paper is devoted to development optically transparent protective coating for sheet polycarbonate. This paper shows the effect of polyurethane coating and colloidal silicon dioxide additive on the properties of polycarbonate. During the research was proposed a method for obtaining optically transparent polyurethane coatings on products from polycarbonate with the raised hardness and resistance to abrasion, high dynamic influence high dynamic and temperature influences is offered.

Key words: polycarbonate, polyurethane coating, colloidal silicon dioxide.

Поликарбонат (ПК) – один из самых многообещающих конструкционных термопластов. Согласно данным международных конференций объемы производства поликарбоната с каждым годом увеличиваются на 10 %. Основные области применения поликарбоната в России – это строительство, машиностроение, электротехника, светотехника.

Строительная индустрия на данный момент является самой распространенной и эффективной сферой, ведь замена силикатного стекла на ПК листы улучшает эксплуатационные характеристики сооружений, а также уменьшает вес конструкции [1].

Такой большой спрос ПК объясняется также целым комплексом его положительных характеристик. В сочетании с высокими оптическими свойствами (коэффициент пропускания не менее 88%) поликарбонат показывает

исключительно высокие физико-механические свойства (таблица 1). ПК является термостабильным, биологически инертным, стабильным в размерах полимером, который также стоек к УФ облучению [2].

Однако, при всем многообразии положительных свойств поликарбоната он имеет существенный недостаток – низкая абразивостойкость поверхности изделий. Этот недостаток ограничивает использование ПК во многих отраслях промышленности.

Проблема повышения абразивостойкости поверхности изделий ПК при механических воздействиях и сохранении оптических свойств является актуальной задачей, решением которой является разработка защитного покрытия, защищающего поверхность покрытия изделия из поликарбоната от абразивного воздействия.

Таблица 1. Основные свойства поликарбоната

ρ , кг/см ³	A, кДж/м ²	σ_p , МПа	$\sigma_{и}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	ϵ , %	E_p , ГПа	$E_{и}$, ГПи
1,20	70	60	60	70	75	2,10	2,20

В настоящее время наиболее часто используют защитные покрытия на основе спиртовых растворов кремнийорганических композиций, которые позволяют получать на поверхности изделий из ПК оптически прозрачные покрытия с высокой поверхностной твердостью и химстойкостью. Однако, вследствие высокой жесткости силоксановых покрытий, они склонны к растрескиванию при воздействии на них циклических температурных и динамических нагрузок [3].

Напротив, полиуретановые (ПУ) покрытия позволяют получать эластичные защитные пленки, гибкость и твердость которых, можно легко регулировать в широких пределах за счет использования большого разнообразия полиолов и изоцианатов, при этом наибольшие возможности для вариации свойств появляются при использовании органорастворяемых двухкомпонентных систем. Полиуретановые покрытия в высокой степени удовлетворяют техническим требованиям. В автомобильной промышленности, которая установила очень высокие стандарты по светостойкости, атмосферостойкости, эластичности, химической стойкости и стойкости к царапанию, полиуретановые покрытия завоевали прочные позиции. Аналогично применению в автомобильной промышленности, полиуретановая технология все в большей степени используется при промышленной окраске пластмасс [4].

В работе сделана попытка получить покрытие, способное выдерживать циклические динамические и температурные нагрузки, так как данный поликарбонат будет использоваться в авиационной промышленности в качестве органических стекол для иллюминаторов, лобовых стекол и др.

В связи с этим в качестве объекта исследования была использована композиция полиуретанового лака ЯрЛИ стандартного состава в м.ч. (лак ЯрЛИсоат 1104 – 100; отвердитель ЯрЛИ № 31 – 28; разбавитель – 100).

Повышение твердости конечного изделия в данной работе в соответствии с рекомендациями, представленными в [5,6], обеспечивали повышением абразивостойкости за счет введения специальных добавок. В данной работе предлагается использование коллоидного кремния, стабилизированного в метоксипропилацетате «NANOPOL® C 764».

Данный раствор коллоидного кремния вводился в полиуретановое покрытие на стадии приготовления композиции.

Определение абразивостойкости поликарбоната без покрытия и с покрытием проводилось методом карандаша (рис.1).

9H	8H	7H	6H	5H	4H	3H	2H	H	F	HB	B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B
Самый твердый				Средний												Самый мягкий			

Рис. 1. Шкала твердости карандашей

Результаты показали заметное улучшение поверхностной твердости после нанесения полиуретанового покрытия с 3В до F, также наблюдалось дальнейшее увеличение абразивной стойкости с увеличением содержания добавки SiO₂ с F до 2H (рис. 2).

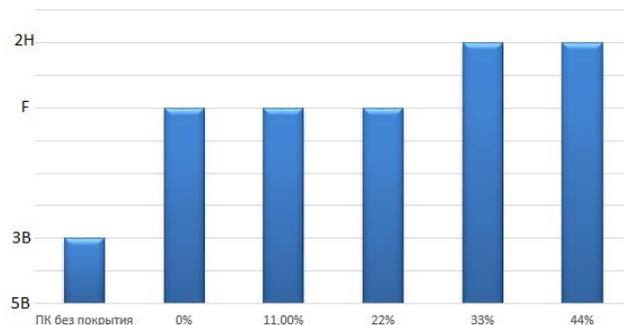


Рис. 2. Зависимость твердости полиуретанового покрытия от содержания SiO₂ (%)

Поскольку твердость покрытия не является прямым показателем его абразивостойкости, нами были проведены испытания по истиранию образцов ПК без и с полиуретановыми покрытиями. Испытания по истиранию проводились на специальном устройстве MARTINDALE M 235 (табл. 2).

Как следует из таблицы 2, нанесение покрытия незначительно меняет светопропускание образцов поликарбоната, тогда как мутность образцов существенно падает при использовании покрытия и плавно уменьшается при увеличении содержания двуоксида кремния в покрытии.

По результатам двух исследований видно, что данное полиуретановое покрытие защищает поликарбонат от абразивного износа, при этом оно не влияет на оптические свойства. Содержание коллоидного кремния незначительно понижает коэффициент пропускания, но при этом значительно уменьшает изменение мутности.

Важно было также установить влияние данного полиуретанового покрытия на физико-механические свойства поликарбоната. Проводились испытания на прочностные характеристики при растяжении и на ударную вязкость по Шарпи. Было установлено, что прочностные характеристики образцов с покрытием при растяжении незначительно ниже исходных образцов без покрытия, тогда как ударные характеристики полностью сохраняются. Незначительное понижение характеристик при растяжении связано с негативным влиянием органического растворителя на поликарбонат.

Таблица 2. Изменение оптических характеристик и мутности образцов поликарбоната с покрытием после истирания

Поликарбонат с покрытием			
Состав покрытия в м.ч.	Коэффициент пропускания исходный, %	Коэффициент пропускания после 50 циклов затиранья, %	Изменение мутности, %
Лак ЯрЛи – 100 Отвердитель – 28 Разбавитель – 100 Nanopor – 0	86,1	64,6	27,3
Лак ЯрЛи – 100 Отвердитель – 28 Разбавитель – 100 Nanopor – 25	84,1	75,2	12
Лак ЯрЛи – 100 Отвердитель – 28 Разбавитель – 100 Nanopor – 50	82,3	76,8	11,7
Лак ЯрЛи – 100 Отвердитель – 28 Разбавитель – 100 Nanopor – 75	82,6	76,9	10,5
Лак ЯрЛи – 100 Отвердитель – 28 Разбавитель – 100 Nanopor – 100	83,4	77,3	9,95

Для применения ПК в авиационной промышленности важно, чтобы поликарбонат с защитным покрытием выдерживал циклические динамические и температурные нагрузки. В связи с этим, было проведено испытание защитного покрытия на растрескивание при одностороннем нагреве и растяжении, и установлено, что испытание не прошел образец с содержанием коллоидного кремния 44 % в наносимом лаке. Уже на 10 цикле испытаний в покрытии начали появляться трещины. Из этого следует, что повышенное содержание коллоидного кремния существенно повышает жесткость покрытия, в результате чего защитное покрытие не выдерживает циклических динамических и температурных воздействий.

В результате проведенных исследований предложен способ получения оптически прозрачных полиуретановых покрытий на изделия из ПК с повышенной твердостью и абразивостойкостью, устойчивых к воздействию высоких динамических и температурных воздействий.

За счет введения добавки на основе коллоидного кремния (SiO₂) удалось повысить твердость отечественного защитного полиуретанового покрытия ЯрЛИ на 2 степени при практически

полном сохранении оптических характеристик исходных изделий из поликарбоната.

Список литературы

1. Материалы конференции Creon 2012// Полимерные материалы.2012. №6. С. 41-43.
2. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. – 288 с.
3. Золкина И.Ю. Абразивостойкие оптически прозрачные полимерные материалы и изделия на основе поликарбоната: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.06. – Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова, - Москва, 2013.– 143 с.
4. Майер-Вестус, У. Полиуретаны. Покрытия, клеи и герметики /Ульрих Майер Вестус; [пер. с англ. Л. Н. Машляковского, В. А. Бурмистрова]. – М.: Пэйнт-Медиа, 2009. – 400 с.
5. Абразивостойкое полиуретановое покрытие для поликарбонатных изделий: пат. 2619316 Рос. Федерация. № 2016127901; Заявл. 11.07.2016; опубл. 15.05.2017, Бюл. № 14.
6. Физико-механические свойства силоксанового покрытия на полимерных подложках / А. С. Усеинов, С. А. Радзинский [и др.] // Пластические массы. – 2012. - № 4. – с. 14 – 18.

УДК 542.06

Харитонов В.Г., Серегина Т.С., Деревнин И.А., Ивановская Е.В., Мендруль В.В., Дятлов В.А., Лусс А.Л.

ИНТЕРМЕДИАТЫ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИЦИАНАКРИЛАТОВ

Харитонов Виктория Геннадьевна, магистрант 2 года кафедры химической технологии пластических масс, e-mail: elinor.ktk@gmail.com;

Серегина Татьяна Сергеевна, студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Деревнин Игорь Алексеевич, студент бакалавриата 3 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Ивановская Екатерина Владиславовна, студент бакалавриата 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

Мендруль Виктория Васильевна, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс;

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

Лусс Анна Леонидовна, к.х.н. младший научный сотрудник кафедры химической технологии пластических масс;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

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

Эфиры 2-цианакриловой кислоты широко известны в качестве мгновенных адгезивов, а также могут быть использованы в качестве исходных соединений в технологии нанокорпускулярных носителей лекарственных средств в генной терапии. Известный метод синтеза по реакции Кновенагеля не позволяет получать высшие эфиры и, соответственно, полимеры на их основе. Альтернативные методы синтеза с промежуточной защитой двойной связи малоприменимы для использования в медицинских изделиях. В настоящей работе предложен новый подход к синтезу исходных поверхностно-активных мономеров для синтеза самоорганизующихся 2-цианакрилатов. Подход реализован с использованием аддуктов по двойной связи этил-2-цианакрилата с длинноцепочечными алифатическими спиртами. Методами лазерного светорассеивания изучена способность поверхностно-активных аддуктов образовывать нанокорпускулярные носители полицианакрилатного типа.

Ключевые слова: поли-2-цианакрилаты, 2-цианакриловая кислота, вакуумный пиролиз этил-2-цианакрилата, нелетучие эфиры 2-цианакриловой кислоты, нанокорпускулярные носители лекарственных средств.

INTERMEDIATES FOR POLY-2-CYANOACRYLATES PREPARATION

Kharitonova V.G, Seragina T.S., Derevnin I.A., Ivanovskaya E.V., Mendrul V.V., Dyatlov V.A., Luss A.L.

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

Esters of 2-cyanoacrylic acid are well known as instant adhesives and also can be used as monomers in the technology of nanocarpuscular carriers of drugs. Knoevenagel condensation is the wellknown method of synthesis of 2-cyanoacrylic esters, but there is no possibility of obtaining higher esters and also, polymers based on them. Alternative methods of synthesis need intermediate protection. In this work, was proposed a new method of synthesis of the initial surface-active monomers for the producing of self-organizing 2-cyanoacrylates. This method is realized by using 2-cyanoacrylate with long chain aliphatic alcohols. Laser light scattering methods have been used to study the ability of surfactant adducts to form polycyanoacrylate nanocorplate carriers. Laser light scattering methods have been used to study the ability of surfactant adducts to form polycyanoacrylate nanocorplate carriers.

Keywords: poly-2-cyanoacrylates; 2-cyanoacrylic acid; pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate; nano-corpuscular drug carriers; nonvolatile esters of 2-cyanoacrylic acid.

Эфиры 2-цианакриловой кислоты имеют общую формулу, представленную на рисунке 1.

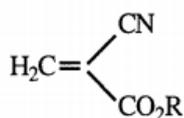


Рис. 1. Общая формула эфиров 2-цианакриловой кислоты

Их способность мгновенно полимеризоваться даже под действием слабых нуклеофилов обуславливает их применение в качестве адгезивов, например, их широко применяют в качестве основного компонента «супер-клеев» [1, 2, 3], а также медицинских клеев. Также, 2-цианакрилаты используют для получения полиалкил-2-

цианакрилатных наноносителей лекарственных средств или других активных агентов.

Известно три способа синтеза 2-цианакриловых мономеров. В промышленности широко применяется метод Кновенагеля, однако заместитель карбонильной группы не может содержать более 8-10 углеродов. Другой способ – переэтерификация 2-цианакрилатов, также позволяющая получить ограниченное разнообразие эфиров. Третий метод, хлорангидридный, является универсальным способом получения эфиров, однако, требует для своей реализации предварительного синтеза труднодоступного исходного соединения 2-цианакриловой кислоты [4, 5].

Нами был разработан альтернативный метод синтеза поли-2-цианакрилатов в соответствии со

схемой (рис. 2 и 3). На первой стадии получали аддукт этилового эфира 2-цианакриловой кислоты с жирными алифатическими спиртами (рис. 2). На второй стадии из аддукта синтезировали полиэтил-2-цианакрилат в соответствии со схемой (рис. 3). Обнаружено, что в реакцию вступают длинноцепочечные первичные спирты, например, октиловый, дециловый и додециловый.

Оба исходных вещества, как спирт, так и этил-2-цианакрилат являются жидкими. Реакция не требует использования растворителя, однако необходимо тщательное ингибирование побочных реакций анионной и радикальной полимеризации двойной C=C связи 2-цианакрилата. Для этого использовали радикальный ингибитор гидрохинон в смеси с паратолуолсульфокислотой, замедляющей анионную полимеризацию. Реакция протекает в присутствии уникального кислотного катализатора – 2-цианакриловой кислоты. Ее уникальность обусловлена тем, что в отличие от многих других кислот она растворима как в этил-2-цианакрилате, так и в жирных спиртах. При других катализаторах кислотного типа, не растворимых в этил-2-цианакрилате присоединение не происходит.

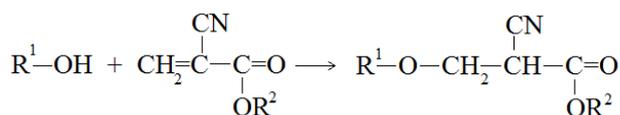


Рис. 2. Реакция получения аддукта алифатического спирта по двойной связи эфира 2-цианакриловой кислоты

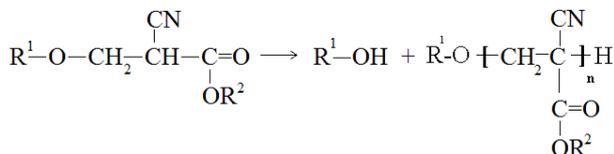


Рис. 3. Поликонденсация аддукта в щелочной среде с образованием олигомера этил-2-цианакрилата

Изучена возможность присоединения вторичных и третичных спиртов в аналогичных условиях. Их активность заметно ниже по сравнению с первичными спиртами. Присоединение третичных спиртов с приемлемыми выходами не наблюдается. Можно заключить, что только первичные спирты способны присоединяться по двойной связи 2-цианакрилатов, причем наилучшие результаты получены для линейных спиртов.

Протекание реакции было подтверждено методом ЯМР-спектроскопии. На протонном спектре (рис. 4) имеются сигналы АВХ-системы, образующейся при присоединении спирта по двойной связи. Ее нет в спектре этил-2-цианакрилата. Данные же ЯМР ¹³C (рис.5) не противоречат полученному результату.

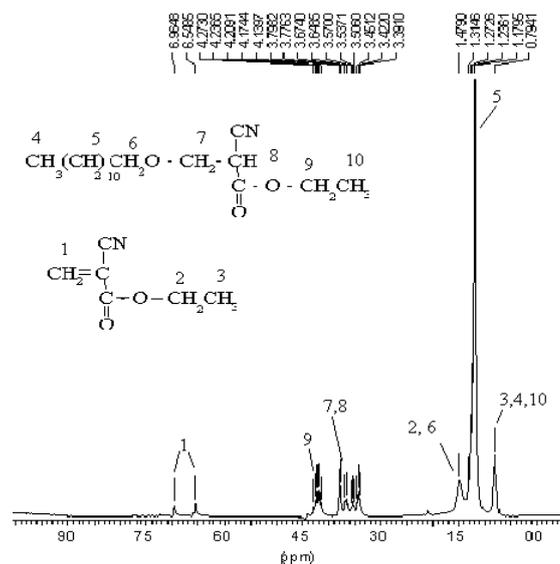


Рис. 4. Протонный спектр неочищенного аддукта этил-2-цианакрилата и додеканола

Реакция присоединения первичных спиртов обратима, поэтому полученные аддукты представляют собой смесь исходных соединений с продуктом реакции, разделение которой представляет собой отдельную задачу. В водной среде при самоорганизации аддукты образуют полимеросомы, которые имеют стенку, сформированную из полиэтил-2-цианакрилата, которые были исследованы методом динамического светорассеяния (рис. 6). Согласно полученным данным увеличение длины алифатического радикала в аддукте приводит к соответствующему увеличению диаметра образующихся полимеросом.

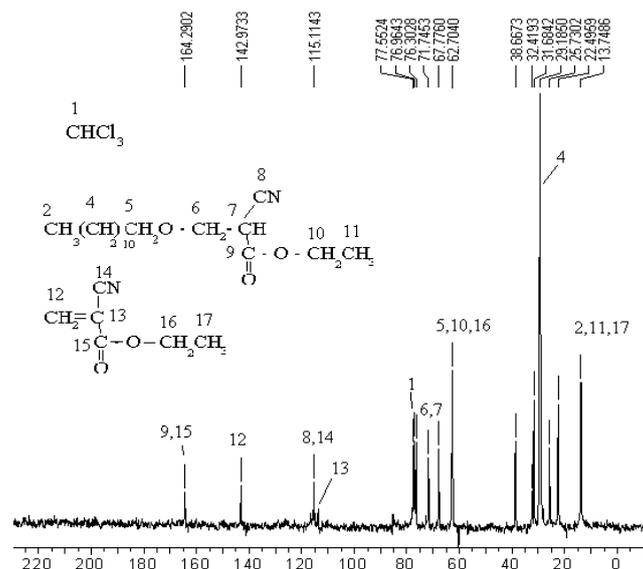


Рис. 5. Углеродный спектр неочищенного аддукта этил-2-цианакрилата и додеканола

На диаграммах распределения частиц по размерам имеются три вида сигналов: мицеллы, образованные жирным спиртом в области 10-13 нм, капсулы (ниосомы), сформированные из полиэтил-2-цианакрилата, в области 30-100 нм и пористые

частицы из этил-2-цианакрилата в области 500-600 нм. В случае аддукта гексанола с этил-2-цианакрилата не наблюдаются мицеллы, сформированные из жирного спирта (рис. 6 А). Это связано с недостаточной длиной алифатического радикала, высокой растворимостью гексанола в воде, вследствие которой он не образует самостоятельных мицелл. На диаграмме (рис. 6 Г)

аддукта этил-2-цианакрилата с додеканолом также отсутствуют мицеллы жирного спирта, что связано с его низкой растворимостью додеканолом в воде. На диаграммах аддуктов, образованных спиртами средней длины (рис. 6 Б и В), наблюдаются капсулы, имеющие примерно одинаковый радиус (9 нм и 13 нм), образованные соответствующими жирными спиртами.

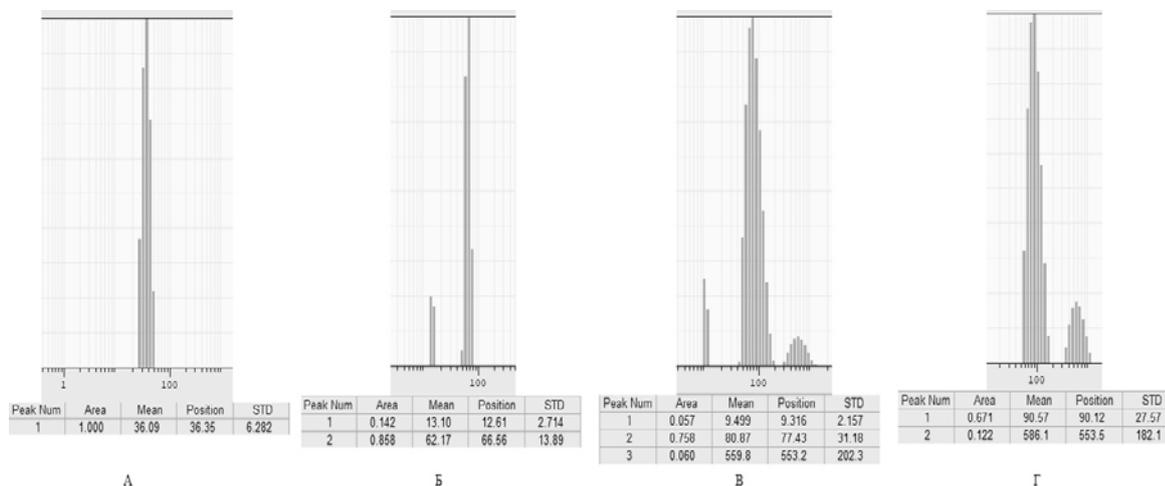


Рис. 6. Результаты исследования полимеросом полиэтил-2-цианакрилата методом динамического светорассеяния (А – аддукт этил-2-цианакрилата и гексанола, Б – аддукт этил-2-цианакрилата и октанола, В – аддукт этил-2-цианакрилата и деканола, Г – аддукт этил-2-цианакрилата и додеканоло)

Таким образом, обнаружено, что аддукты алифатических длинноцепочечных спиртов по двойной связи этил-2-цианакрилата могут быть использованы для синтеза полицианакрилатных носом диаметром от 36 до 100 нм. Причем средний диаметр частиц возрастает с увеличением длины алифатического радикала спирта.

Список литературы

1. Dyatlov V.A., Maleev V.N., WO 9526371 A1. – 1995.
2. Dyatlov V.A., Rustamov I.R., Grebeneva T.A., Maleev V.I., Gololobov Yu.G., Kireev V.V. Synthesis

of 2-cyanoacryloyl chloride and its interaction with O- and S- nucleophiles // Mendeleev Communications. 2013. V. 23. I. 6. P. 356.

3. Gololobov Yu.G., Properties and application of 2-cyanoacrylates, - Polymer Science. Series C. 2007. T. 49. № 3. С. 240-244.

4. Гололобов Ю.Г., Грубер В., 2-цианакрилаты: синтез, свойства и применение// Успехи химии. 1997. Т. 66. С. 1054.

5. Magnus Ågren. Wound healing biomaterials// Woodhead Publishing. –2016. – V. 2. – P. 542.

УДК 678.5.046

Хлаинг Зо У, Злобина А.В., Костромина Н.В., Осипчик В.С.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ЭД-20 И ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ

Хлаинг Зо У, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: hlaingzawoo50@gmail.com;

Злобина Анастасия Вадимовна, студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nastia.zloba13@yandex.ru;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru;

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

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;

Россия, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

С целью разработки эффективных высокопрочных термостойких композитов с улучшенными трещиностойкостью и ударопрочностью эпоксидные системы были модифицированы поливинилбутиралем. В эпоксидных смесях наблюдалась морфология с непрерывной термопластичной фазой.

Ключевые слова: смеси; механические свойства; фазовое поведение; термопласты; реактопласты.

PROPERTIES OF ED-20 POLYMER MIXTURES AND POLYVINILBUTIRAL

Hlaing Zo U, Zlobina A.V., Kostromina N.V., Osipchik V.S.

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

The work is devoted to the development of effective high-strength heat-resistant composites with improved crack resistance and impact resistance. Epoxy systems were modified with polyvinyl butyral. In epoxy mixtures morphology with continuous thermoplastic phase was observed.

Keywords: blends, mechanical propertie, phase behavior, thermoplastics, thermosets.

Эпоксидные смолы являются одними из наиболее широко производимых термореактивных смол, что объясняется легкостью их обработки, высокими механическими и адгезионными характеристиками, хорошими электроизоляционными свойствами, высокой химической стойкостью и относительно низкой усадкой при отверждении. Зарождение и рост микротрещин происходит во время эксплуатации продукции из эпоксидных смол, что приводит к преждевременному разрушению изделий из них [1]. К настоящему времени усиление прочности эпоксидных смол достигнуто введением каучуковых модификаторов, активных разбавителей или термопластичных полимеров. К активным разбавителям, участвующим в реакции отверждения и позволяющим добиться в композиционном материале снижения вязкости эпоксидной системы, относится, например, диглицидиловый эфир диэтиленгликоля.

Хорошо известно, что эпоксидно-термопластичные смеси в основном используются в высокотехнологичной промышленности, когда термостойкость матрицы должна быть достаточно высокой. Следовательно, для создания смесей используются термостойкие полимеры, такие как полисульфон, полиэфирсульфон, поли(арилен)эфиркетон, полиэфиримид и другие. Однако, в некоторых случаях высокая термостойкость системы не требуется ввиду того, что это будет способствовать повышению цены модифицированной матрицы. Поливинилбутираль

(ПВБ) может быть рассмотрен для целей создания модифицированных эпоксидных смол. Уже опубликован ряд работ, описывающих их поведение данных смесей. Например, эпоксидно-ПВБ-смеси, отвержденные фенольными отвердителями, предназначенные для использования в качестве пленочных покрытий. Сообщалось об увеличении адгезионных свойств, но только при использовании значительных количеств ПВБ - до 50 мас. % термопластичного модификатора. Вязкость разрушения и ударные свойства ПВБ – эпоксидных систем описаны в публикации [2]. Причем содержание ПВБ в данных композициях слишком высоко, что выдвигает ряд задач по созданию более разумных и низких количеств ПВБ в ЭД-20.

В работе [3] получены и исследованы эпоксидные композиционные материалы на основе ЭД-20, модифицированные поливинилбутиралем (ПВБ). Показано, что смешение смол на основе производных поливинилбутирала и ЭД-20 позволяет получать композиционные материалы с более высоким комплексом деформационно-прочностных, адгезионных и теплофизических свойств, лучшей водо-, морозо-, химстойкостью и ударопрочностью. Величина эффекта зависит от химического строения, температуры и времени отверждения. В области концентраций, в которых проявляется эффект композиционного синергизма, величины показателей прочности и жесткости ощутимо превосходят аналогичные параметры индивидуальных компонентов смеси. Опубликован ряд работ, описывающих поведение различных

смесей с эпоксидными смолами. В работе [4] смеси эпоксидных смол с ПВБ, отвержденные араминными отвердителями, предназначались для использования в качестве пленочных покрытий. Сообщалось об увеличении адгезионных свойств, но только при использовании значительных количеств термопластичного модификатора ПВБ - более 20 мас.%. Совместное использование эпоксидсодержащих олигомеров различной природы может способствовать образованию более сложной пространственной сетки в виду их различной структуры и функциональности, что, в свою очередь, может приводить к изменению свойств конечных изделий [6-7].

В представленной работе в качестве основного компонента при разработке связующих материалов использовали эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), поскольку он обладает низкой вязкостью, узким пределом содержания эпоксидных групп, стабильностью физико-химических свойств. В качестве отвердителя использовали отвердитель Арамин [5]. Отвердитель Арамин (ТУ 2415 – 164 – 05786904 – 02) -модифицированный ароматический амин, предназначенный для отверждения эпоксидных смол и составов на их основе при комнатной температуре. В качестве модификатора был выбран поливинилбутираль, который представляет собой смолу, в основном используемую там, где нужна высокая адгезия между компонентами и ко многим поверхностям и получения систем с высокой оптической прозрачностью, прочностью и гибкостью. Его получают из поливинилового спирта по реакции с бутиральдегидом.

Ударную вязкость отвержденных образцов оценивали по ГОСТ 14235-69 на приборе Динстат №1893-57-30. Для испытаний применялись прямоугольные образцы размером 15×10×(2,0-3,0) мм. Прочность при сжатии определяли по ГОСТ 4651-82 при скорости деформирования 10мм/мин (размер образцов 10×10×10 мм).

Для построения термомеханических кривых проводили термомеханический анализ с использованием консистометра Хепплера. В работе исследовалось влияние поливинилбутирала (ПВБ) на ударную вязкость (A), прочность при изгибе – $\sigma_{изг}$, прочность при сжатии – $\sigma_{сж}$ связующего на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и отвердителя Арамин, представляющего собой смесь ароматических аминов. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние поливинилбутирала на физико-механические свойства связующих на основе ЭД-20

ЭД-20+ПВБ, %	A , кДж/м ²	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
0	6	42	90
5	15	50	113
7	11	26	62
10	7	14	81

При введении ПВБ в ЭД-20 наблюдалась следующая тенденция изменения физико-механических свойств: прочность при изгибе возросла от 42 до 50 МПа, прочность при сжатии от 90 до 113 МПа при введении 5 мас.% ПВБ. Как видно из таблицы 1, прочностные показатели с увеличением содержания ПВБ в ЭД-20 более 5 мас.% падают, увеличение содержания более 20 мас.% было не целесообразно, т.к. прочность при растяжении практически не изменялась. Другие показатели имеют небольшой разброс, и увеличение модификатора вносит определенные технологические трудности при перемешивании. Поэтому оптимальным содержанием модификатора ПВБ в ЭД-20 является 5 мас.%. На рисунке 1 представлены термомеханические кривые модифицированных систем.

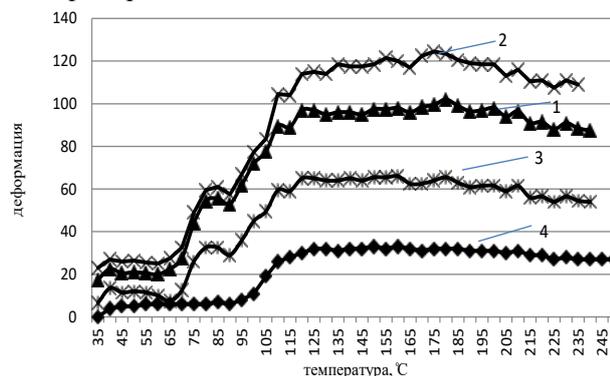


Рис. 1. Термомеханические кривые модифицированных систем: 1 – 0 мас.% ПВБ; 2 – 5 мас.% ПВБ; 3 – 7 мас.% ПВБ; 4 – 10 мас.% ПВБ

Методом термомеханического анализа установлено, что использование в качестве модифицирующей добавки ПВБ приводит к некоторому снижению плотности образующихся сетчатых структур при повышении температуры стеклования. На принципе несовместимости этих модификаторов и эпоксидного олигомера основано получение так называемых гибридных или двухфазных систем. В них модификатор распределен в матрице в виде дисперсной фазы с частицами микронной величины, которая обеспечивает повышенную устойчивость композиций к ударным воздействиям. Кроме того, содержащиеся, например, в макромолекуле ПВБ реакционноспособные группы при взаимодействии с реакционноспособными группами компонентов связующего (эпоксидная смола и отвердитель) образуют сетчатые полимеры.

На рисунках 2, 3 приведены электронные микрофотографии в зависимости от содержания ПВБ в эпоксидной матрице. Как видно из снимков, если распределение 5 мас.% ПВБ более равномерное в эпоксидной матрице, то на снимках с 20 мас.% ПВБ, видны отдельные сгустки и агломераты ПВБ.

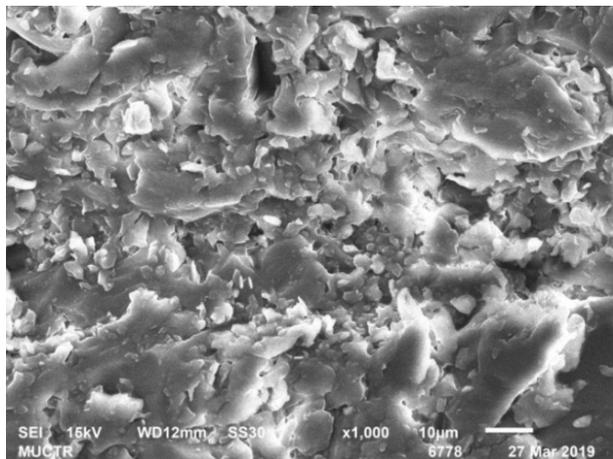


Рис. 2. СЭМ-микрофотография: содержание ПВБ – 5 мас.%, x1000

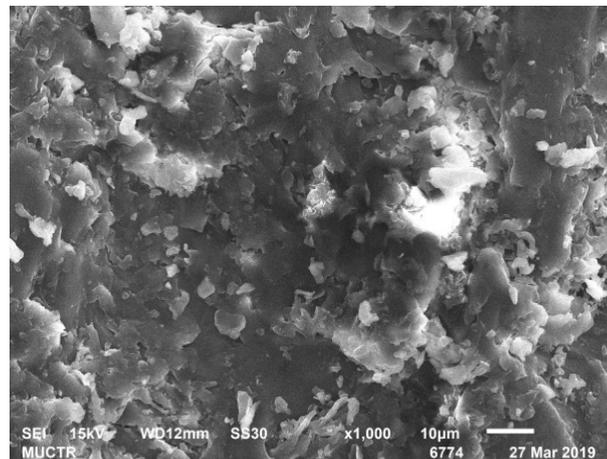


Рис. 3. СЭМ-микрофотография: содержание ПВБ – 20 мас.%, x1000

Таким образом, применение смесевых композиций на основе модифицированных эпоксидных олигомеров имеет принципиальное значение для создания конструкционных полимерных материалов и покрытий с высокими механическими и теплофизическими свойствами. По существу, полимер - полимерные композиции образуют собственный класс материалов с разнообразными, иногда специфическими, свойствами, обеспечивающими их широкое применение. На основе эпоксидных олигомеров, модифицированных ПВБ, получены покрытия, обладающие высокой работоспособностью в условиях циклического нагружения.

Список литературы

1. Brantseva T.V., Antonov S.V., Smirnova N.M., Solodilov V.I., Korohin R.A., Gorbunova I.Y., Shapagin A.V. Epoxymodificationwithpoly(vinylacetate) andpoly(vinylbutyral). I. structure, thermal and mechanical characteristics // Journal of Applied Polymer Sciences. – 2016. – Т. 133. – № 44. – P.44081.
2. M.M. Badr, N.A. Mansour, D.E. Abulyazied, M.S. Amer, H.Y. Moustafa, .M. Ali .,A.M. Motawie. Studies on Coating Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A Modified withPoly(Vinyl Acetal)// Australian Journal of Basic and Applied Sciences. –2012. – 6(3). – PP. 666-674.

3. Кочергин Ю.С., Григоренко Т.И., Попова О.С., Недоля Н.А., Трофимов Б.А.Ваниев М. А.Эпоксидные композиционные материалы на основе производных винилокса. Олигомеры-2009: Тезисы докладов 10 Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 7-11 сент., 2009. – Волгоград: ВолгГТУ. – 2009. – С. 266.
4. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Тузова С.Ю., Борносуз Н.В., Анпилогова В.С., Пиминова К.С. Изучение процесса отверждения композиции на основе эпоксидного олигомера ЭД-20 и метафенилендиамина // Клеи. Герметики. Технологии. – 2016. – №7. – С. 20-24.
5. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология М.: Техносфера,2014. – 448с.
6. Татаринцева О.С., Ходакова Н.Н., Углова Т.В. Влияние модификации на свойства эпоксидангидридного связующего и микропластика на его основе // Пластические массы. – 2015. – № 5-6. – С. 47-49.
7. Елбакиева А.В., Хлаинг Зо У, Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилатем // Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов. – 2018. –Т. 32. – № 6 (202). – М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – С.32-34.

УДК 678.5.046

Чан Зан Нам, Мисюринa К.В., Костромина Н.В.

МОДИФИКАЦИЯ ЭЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ОСНОВЕ ЭД-20 НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА

Чан Зан Нам, студент 1 курса магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: blacktran103mta@gmail.com;

Мисюринa Кристина Владимировна, студентка 3 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: MKristinaVladimirovna@mail.ru;

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент, доцент кафедры технологии переработки пластмасс,
e-mail: nkostromina@muctr.ru;
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия;
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

Для решения проблемы защиты металлических конструкций от коррозии требуется усовершенствование существующих покрытий и разработка новых покрытий, которые должны отличаться хорошей адгезией к субстрату и обеспечивать стойкость к воздействию окружающей среды. В данной работе показано, что модификация эпоксисодержащих композиций наночастицами оксида цинка улучшает эксплуатационные свойства защитных покрытий.

Ключевые слова: эпоксипуретановая смола, коррозионная стойкость, защитные покрытия, наночастицы оксида цинка.

MODIFICATION OF ELASTIFIED BINDERS BASED ON ED-20 BY NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE

Chan Zan Nam, Misyurina KV, Kostromina N.V.

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

To solve the problem of protecting metal structures from corrosion, improvement of existing coatings and the development of new coatings, which should be distinguished by good adhesion to the substrate and ensure resistance to environmental influences, is required. In this work, it was shown that modification of epoxy-containing compositions with nanoparticles of zinc oxide improves the performance properties of protective coatings.

Keywords: epoxyurethane resin, corrosion resistance, protective coatings, zinc oxide nanoparticles.

В работе использовали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), для модификации которого применяли трис(п-изоцианатофенил)тиофосфат (ТИТФ) производства компании BAYER, диметилсилоксановый каучук СКТН-А, 3-триэтоксисилилпропиламин (АГМ-9). В качестве отвердителя применяли циклический амин – изофорондиамин производства компании Evonik Industries AG (Германия), в качестве растворителя – тетрагидрофуран (ТГФ).

Синтез фосфорсодержащей эпоксипуретановой смолы (EU) осуществляли следующим образом: готовили смеси ЭД-20 (100 м.ч.) с ТИТФ (5 м.ч.) в среде растворителя, которые нагревали при 60 °С в течение 3 часов, затем вакуумировали при 60 °С до полного удаления растворителя. Полученные смеси обозначили EU. Модификация фосфорсодержащей эпоксипуретановой смолы диметилсилоксановым каучуком (СКТН-А): в фосфорсодержащую эпоксипуретановую смолу (100 м.ч.) добавляли АГМ-9 (3 м.ч.), перемешивали до однородного состояния, затем добавляли СКТН-А (15 м.ч.) и оловоорганический катализатор. Смесь перемешивали при 80 °С в течение 30 минут, затем вакуумировали для удаления воздуха и этанола

(продукт реакции). Полученные связующие обозначили EU-Si. В приготовленные составы добавляли отвердитель изофорондиамин, перемешивали до однородного состояния и заливали в форму.

При существующем разнообразии способов модификации, а также в большом количестве химических соединений, потенциально пригодных для целей модификации, выбор обычно проводят исходя из свойств, присущих модификатору, и именно тех, которых не хватает у модифицируемой системы [1-5].

Наночастицы оксида цинка широко используются для получения многофункциональных нанопокровов. Они обладают высокой твердостью, улучшают коррозионную стойкость и гидрофобность. В работе представлено влияние наночастиц ZnO на механические свойства, смачиваемость, антикоррозионные свойства и морфологию поверхности полисилоксаносодержащих эпоксипуретановых покрытий, а также проведены структурные исследования.

Введение наночастиц ZnO в EU-Si осуществляли методом интеркаляции: порошкообразные наночастицы ZnO распределяли в смеси

растворителей (30 мас.% этилового спирта +70 мас.% ксилола) при массовом соотношении 8:2, чтобы получить суспензию. После этого полученную суспензию подвергали магнитному перемешиванию со скоростью вращения 800 об/мин в течение 30 мин, затем в течение 15 минут обрабатывали ультразвуком. Распределенный наполнитель добавляли к EU-Si (массовое соотношение представлено в таблице 1) и перемешивали в течение 20 мин при частоте оборотов 1000 об/мин. Затем проводили обработку ультразвуком в течение 15 мин перед добавлением отвердителя.

На рисунке 1 представлена схема получения модифицированного наночастицами ZnO связующего.

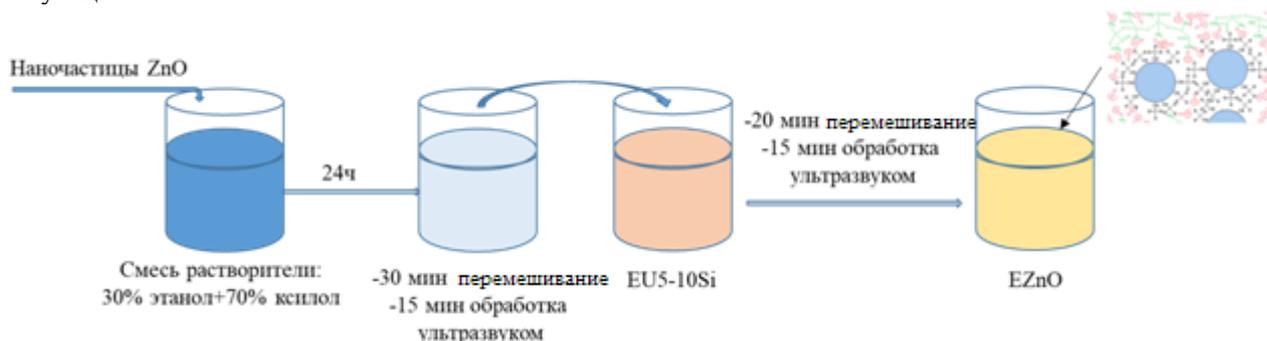


Рис. 1. Схема получения связующего, модифицированного наночастицами ZnO

Для оценки гидрофобности модифицированных эпоксиуретановых смол приведен краевой угол смачивания водой покрытий, нанесенных на металлическую подложку. В таблице 2 представлены результаты исследований.

Таблица 2. Краевой угол смачивания покрытий на основе модифицированного эпoxисодержащего связующего водой (при T=20 °C)

Состав	Краевой угол смачивания, градусы	Изображение
Немодифицированная ЭД-20	55	
EU-Si	101	
EZnO-1	105	
EZnO-2	117	
EZnO-4	111	
EZnO-6	109	

Для изучения влияния наночастиц на антикоррозионные свойства эпоксиуретановых покрытий образцы выдерживали в 3,5 % -ном растворе NaCl в течение 90 дней. Общий вид

Таблица 1. Соотношение компонентов в композиции

Обозначение композиции	Содержание компонентов, м.ч.		
	EU-Si	Наночастицы ZnO	Отвердитель (изофорондиамин)
EU-Si	100	0	26
EZnO-1	100	1	26
EZnO-2	100	2	26
EZnO-4	100	4	26
EZnO-6	100	6	26

панелей с покрытием до и после воздействия раствора показан на рисунке 2.

По завершении испытаний видимых продуктов коррозии на поверхности образцов, содержащих ZnO (образцы «3» и «4»), не обнаружено. Покрытие «1», не содержащее наночастиц ZnO и других добавок, показало наихудшую коррозионную стойкость по сравнению с остальными покрытиями (образцы «2», «3», «4» и «5»). Таким образом, антикоррозионные свойства рассматриваемых композиций на основе эпоксидной смолы могут быть улучшены за счет введения наночастиц ZnO. При этом, повышение антикоррозионной стойкости достигается за счет следующих основных факторов: во-первых, хорошо диспергированные в полимерной матрице наночастицы ZnO вызывают уменьшение пористости, диффузионные пути становятся при этом зигзагообразными, что, в свою очередь, приводит к улучшению барьерных свойств покрытия, во-вторых, применение наночастиц ZnO увеличивает адгезию отвержденной эпоксидной смолы к поверхности субстрата.

Оптимальное содержание наночастиц в связующем – до 2 м.ч, при этом коррозионная стойкость эпоксидного покрытия является наилучшей. Увеличение содержания наночастиц вызывает их агломерацию, что приводит к ухудшению защитных свойств покрытий.

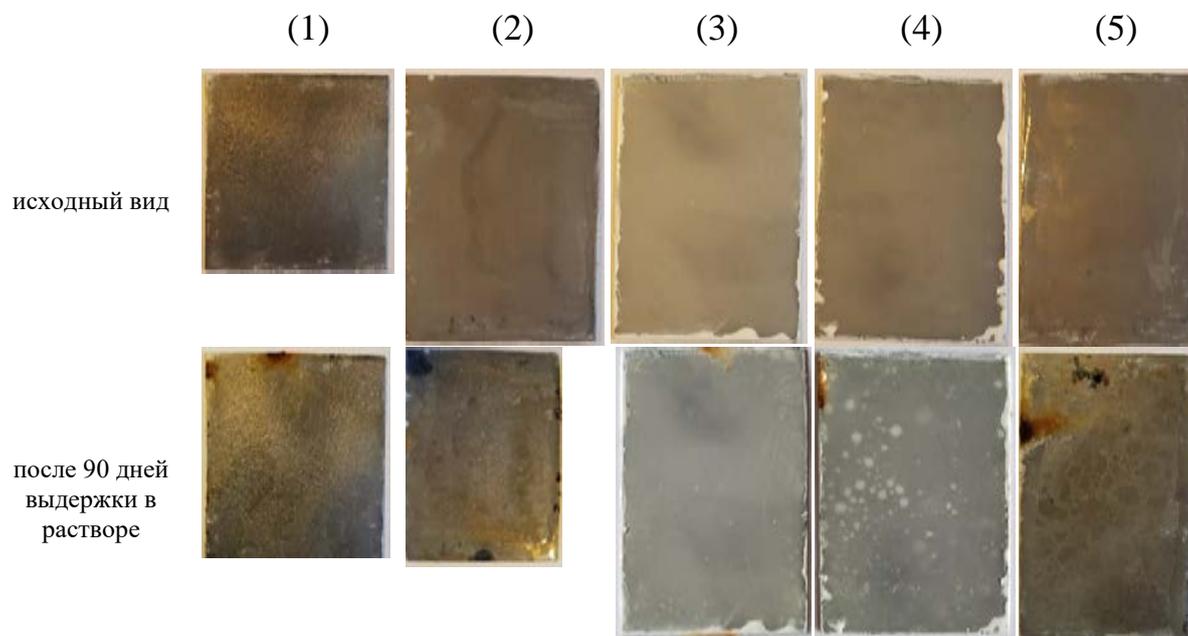


Рис. 2. Внешний вид покрытий после 90 дней испытаний на коррозионную стойкость в 3,5% растворе NaCl: 1- EU-Si; 2- EZnO-1; 3- EZnO-2; 4-EZnO-4; 5- EZnO-6

Результаты исследования влияния наночастиц ZnO на механические свойства эпоксидных и эпоксиуретановых композиций показали, что адгезионная прочность и ударная вязкость увеличиваются на 8 % и 9 % соответственно при содержании наночастиц ZnO до 2 м.ч., а затем постепенно уменьшаются с увеличением содержания наночастиц. Улучшение ударной прочности может быть связано с равномерным распределением ZnO, что ограничивает подвижность полимерных цепей под действием ударных нагрузок, а также хорошей межфазной адгезией между модификатором и матрицей. Наблюдалось снижение ударной прочности при увеличении содержания наночастиц ZnO выше 2 м.ч., что может быть связано с агломерацией наночастиц.

Исследование влияния наночастиц ZnO на свойства полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, показали, что введение наномодификатора в количестве до 2 м.ч улучшает гидрофобные и антикоррозионные свойства поверхности покрытия.

Исследование разработанных покрытий на основе полисилоксансодержащих эпоксиуретановых олигомеров, модифицированных наночастицами ZnO, даёт возможность рекомендовать их для использования в качестве покрытия для защиты металлических изделий, эксплуатируемых в агрессивных средах.

Список литературы

1. Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 3. – С. 19-22.
2. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Осипчик В.С. Регулирование технологических свойств полиорганосилоксанов // Клеи. Герметики. Технологии. – 2010. – № 10. – С. 21-23.
3. Водовозов Г.А., Мараховский К.М., Костромина Н.В., Осипчик В.С., Аристов В.М., Кравченко Т.П. Разработка эпокси-каучуковых связующих для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. – 2017. – № 5-6. – С. 9-13.
4. Kostromina N.V., Olikhova Y.V., Osipchik V.S. Regulation of technological properties in polyorganosiloxanes // Polymer Science. Series D. – 2011. – Т. 4. – № 2. – С. 129-131.
5. A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A. Rheokinetics of Curing of Epoxy Resins Near the Glass Transition // Polymer Engineering and Science. – 1997. – V. 37, – No. 8. – P. 1322-1330.

УДК 544.653

Чуканов П.А.

ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТА НАТРИЯ В КИСЛЫХ СРЕДАХ

Чуканов Павел Алексеевич, студент магистратуры 1 года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий,
e-mail: chukanov.pasha@yandex.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева;
Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д. 9.

В работе изучается реакция электровосстановления бромата натрия в кислых средах, производится оценка величин коэффициентов диффузии данной реакции, а также получение серии экспериментальных хроноамперограмм указанного процесса на электродах различной природы и рассмотрение обратной кинетической задачи. Установлено качественное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей основных характеристик процесса: зависимости тока от времени, а также времени пика от потенциала разомкнутой цепи, соответствующего максимальному катодному току в системе. Для количественного согласования результатов эксперимента и расчета требуется дополнительное определение значений параметров модели, в частности коэффициентов диффузии.

Ключевые слова: электровосстановление анионов, кислые среды, хроноамперометрия, диффузионно-контролируемый транспорт.

CHRONOAMPEROMETRIC STUDY OF THE SODIUM BROMATE ELECTROREDUCTION PROCESS IN ACIDIC MEDIA

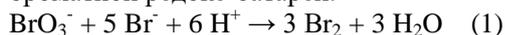
Chukanov P.A.

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

This work carries out the experimental study of the sodium bromate electroreduction process in acidic media. Throughout the study we estimate the diffusion coefficients of this reaction, obtain a series of chronoamperometric results of this process at the electrodes of different nature and consider the corresponding inverse kinetic problem. In this work, the reaction of electro-reduction of sodium bromate in acidic environments is studied, the diffusion coefficients of this reaction are estimated, and a series of experimental chronoamperograms of this process is obtained on electrodes of different nature and the inverse kinetic problem is considered. We established the qualitative correspondence between the experimental and calculated dependences of the process characteristics: the current-time dependence and also on the peak time, that correspond to the maximum cathode current in the system, as a function of the open circuit potential. For quantitative matching between the experimental and calculation results, it is necessary to determine auxiliary the values of the model parameters, in particular, the diffusion coefficients.

Key words: anion electroreduction, acidic media, chronoamperometry, diffusion-controlled transport.

Одним из перспективных направлений современной электрохимической энергетики являются проточные редокс-батареи, позволяющие генерировать электричество при проведении электрохимической реакции энергоёмких жидких реагентов. В основу работы таких батарей положен принцип независимого масштабирования системы по энергозапасу (за счёт изменения объёма топливных резервуаров) и мощности (за счёт увеличения площади поверхности электродов) [1]. При использовании бромата лития (LiBrO_3) большая удельная мощность достигается благодаря шестиэлектронному электрохимическому брутто-процессу [2-3], а прекрасная растворимость бромата лития в воде (до ~ 7 моль/л) является залогом выдающихся показателей по удельной энергоёмкости для таких систем [4]. В данном исследовании был изучен процесс электровосстановления бромата, который в перспективе ляжет в основу работы водородно-броматной редокс-батареи.



Целью экспериментальных исследований в электрохимии является изучение объёмных свойств электролитов (электропроводности и др.); равновесных и неравновесных электродных потенциалов; структуры, свойств и состояния поверхности контакта разнородных фаз – электролита с электронным проводником, с другим электролитом или с диэлектриком; природы, кинетики и механизма электрохимических реакций. В данной работе для изучения реакции электровосстановления бромата использовался метод хроноамперометрии.

Хроноамперометрия (метод токовых транзиентов) -- электрохимический метод исследования, основанный на изучении зависимости от времени величины тока, протекающего через электролитическую ячейку при определенном значении электродного потенциала поляризуемого электрода.

Потенциостатическим устройством на электрод накладывают определенный потенциал и фиксируют изменение тока во времени. В первый момент через электрод проходит большой ток, в значительной

степени связанный с зарядением двойного электрического слоя (д. э. с.) из-за изменения потенциала. Максимальная сила тока и время зарядения д. э. с. зависят не только от электродной системы и размеров электрода, но и от параметров используемого потенциостата. После окончания этого процесса остается главным образом фарадеевская составляющая тока, приводящая, в частности, к изменениям поверхностных концентраций.

При обратимом процессе (в диффузионном режиме) падение фарадеевского тока во времени связано с изменением поверхностных концентраций реагирующих веществ:

$$|I_d| = - (n/\bar{v}_j) * F * \sqrt{\frac{D_j}{\pi * t}} * \Delta c_j \quad (2)$$

Для необратимой реакции в кинетическом или смешанном режимах, граничное условие находят из требования равенства потока диффузии реагентов к поверхности электрода и скорости вступления их в электрохимическую реакцию:

$$- (1/\bar{v}_j) * D_j * (\partial c_j / \partial x)_{x=0} = h_m * c_{s,j} \quad (3)$$

Решение дифференциального уравнения нестационарной диффузии с данным граничным условием имеет вид:

$$|I| = - (n/\bar{v}_j) * F * h_m * \Delta c_j * \exp(\lambda_j^2) * [1 - \operatorname{erf}(\lambda_j)], \quad (4)$$

где $\lambda_j = \frac{h_m * t^{1/2}}{D_j^{1/2}}$ безразмерный параметр. Из уравнений

(2) и (4) вытекает следующее уравнение 5:

$$|i_d| = \sqrt{\pi} \lambda_j * \exp(\lambda_j^2) * [1 - \operatorname{erf}(\lambda_j)] \quad (5)$$

Анализ этого уравнения показывает, что правая часть меньше единицы и растет с ростом λ_j ; при $\lambda_j \geq 5$ она стремится к единице, т. е. реакция в данных условиях практически обратима. Таким образом, кинетические параметры реакции (λ_j и отсюда h_m) могут быть определены из кривой спада тока во времени только если $X_i < 5$, т. е. $h_m t^{1/2} < 5D^{1/2}$.

Для нахождения основных транспортных характеристик системы целью работы было определение точных значений параметров коэффициентов диффузии для реакции электровосстановления бромат-аниона. В частности, были поставлены следующие задачи: (а) получение серии экспериментальных хроноамперограмм процесса электровосстановления бромата натрия на электродах различной природы, (б) рассмотрение обратной кинетической задачи.

Электрохимические измерения были проведены в инертной атмосфере Ag в стандартной трехэлектродной ячейке (объем раствора 20 мл). К токовым электродам в трехэлектродной электрохимической ячейке относятся рабочий электрод, на котором образуются целевые продукты реакции, и вспомогательный электрод, который

предназначен только для пропускания тока через рабочий электрод. В качестве вспомогательного электрода использовали электрод с платиновой фольгой, для обеспечения большой плотности тока. В качестве рабочего электрода использовали платиновый электрод с диаметром рабочей поверхности 1 мм. Электрод сравнения – электрод, который позволяет контролировать величину потенциала. В качестве электрода сравнения использовали Ag/AgCl/KCl (насыщенный) электрод, имеющий потенциал по шкале хлоридсеребряного электрода 0.222В, электролитом служил раствор H₂SO₄ той же концентрации, что и в исследуемом растворе. Электрод сравнения разделен на две составные части. В верхнюю часть заливается насыщенный раствор KCl, а в нижнюю - электролит той же концентрации и состава, что и в исследуемом растворе. Перед началом основного эксперимента проводились мероприятия по подготовке газовой атмосферы внутри электрохимической ячейки. Предподготовка поверхности рабочего электрода производилась по следующей схеме: (а) электроды шлифовались с помощью суспензии алмазов; (б) поверхность электрода обрабатывалась спиртовым раствором для удаления ПАВ, которые входили в состав суспензии; (в) для удаления частиц алмазов электроды помещали в ультразвуковую ванну.

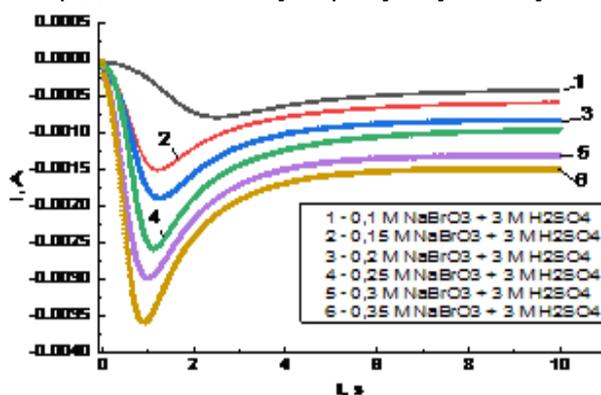


Рис. 1. Хроноамперограмма зависимости тока электровосстановления бромат-аниона от времени

Процесс электровосстановления бромат-аниона BrO₃⁻ до бромид-аниона Br⁻ по автокаталитическому механизму ЕС^{''} проходит в кислой среде. Концентрации брома можно рассчитать из уравнения Нернста, фиксируя их при различных потенциалах.

На рисунке 1 представлены измерения стационарных токов электровосстановления бромат-аниона в сернокислой среде для различных концентраций бромата натрия (0,1 М, 0,15 М, 0,2 М, 0,25 М, 0,3 М, 0,35 М). Токвые транзисты бромат-аниона имеют стандартную форму: при увеличении концентрации бромата уменьшается время пика, а отношение тока электровосстановления бромат-аниона к предельному диффузионному току увеличивается (табл. 1).

Таблица 1. Экспериментальные значения, полученные при электровосстановления бромат-аниона

Состав раствора	$E_{\text{осп}}$, В	$t_{\text{осп}}$, с	t_p , с	I_p , mA	I_d , A	I_p/I_d
0,1 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,298	60	2,51	-0,79	-0,42	1,88
0,15 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,299	100	1,22	-1,51	-0,59	2,56
0,2 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,299	60	1,22	-1,89	-0,83	2,28
0,25 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,298	60	1,12	-2,58	-0,95	2,72
0,3 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,299	60	0,99	-2,98	-1,3	2,29
0,35 М NaBrO ₃ 3 М H ₂ SO ₄	1,293	60	0,9	-3,59	-1,5	2,39

На рисунке 2 представлена зависимость времени пика от потенциала разомкнутой цепи для различных концентраций бромата натрия (0,1 М, 0,15 М, 0,2 М, 0,25 М, 0,3 М, 0,35 М).

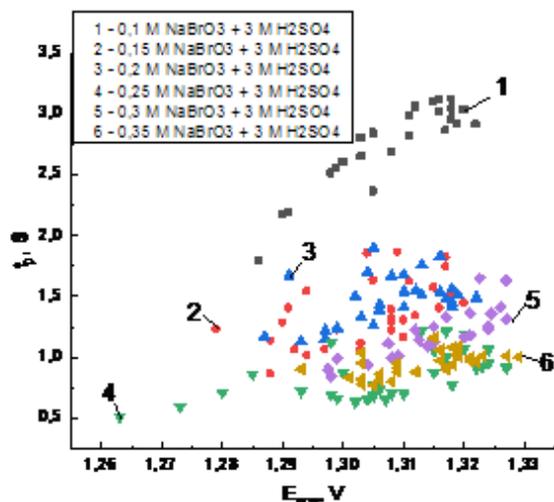


Рис. 2. Зависимости времени пика от потенциала разомкнутой цепи

Из данных, полученных в работе, можно сделать вывод, что качественный вид зависимостей I-t, полученный экспериментально, совпадает с результатами расчёта хроноамперограммы, но для количественного согласования результатов

эксперимента и расчёта требуется определение значений параметров модели: коэффициентов диффузии.

Список литературы

1. Cho K.T., Tucker M.C., Weber A.Z. A review of hydrogen/halogen flow cells // *Energ. Tech.* 2016, V. 4. P. 655.
2. Tolmachev Y.V., Piatkivskiy A., Ryzhov V.V., Konev D.V., Vorotyntsev M.A. Energy cycle based on a high specific energy aqueous flow battery and its potential use for fully electric vehicles and for direct solar-to-chemical energy conversion // *J. Solid State Electrochem.* 2015. V. 19. P. 2711.
3. Vorotyntsev M.A., Konev D.V., Tolmachev Y.V. Electroreduction of halogen oxoanions via autocatalytic redox mediation by halide anions: novel EC^{''} mechanism. Theory for stationary 1D regime // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 173. P. 779.
4. Vorotyntsev M.A., Antipov A.E., Konev D.V., Bromate anion reduction: novel autocatalytic (EC^{''}) mechanism of electrochemical processes, Its implication for redox flow batteries of high energy and power densities// *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. N10. PP.1429-1448.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIII

№ 6 (216)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9