

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 6

Москва
2023

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 XXXVII,
У78 № 6 (268). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2023. – 137 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2023», XXXVII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2023», 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

Александров Д.А., Мызников Е.В., Сидяков С.А., Лобанов А.В., Коробко Е.А., Алексеев А.А. (мл.), Осипчик В.С. Свойства смесей полипропиленов	6
Андреасян Г.А., Мичуров Д.А., Лозинский В.И. Наполненные микросферами биоразлагаемого полиэфира композитные криогели поливинилового спирта в качестве носителей лекарственных веществ	10
Атамас К.А., Кербер М.Л., Полунин С.В., Морозова П.А., Хохлова Е.В. Влияние химической природы термопластичного модификатора на термомодеформационные свойства эпоксидного полимера на основе ЭД-20	13
Бахмуцкая Ю.Д., Костромина Н.В. Исследование свойств диацетата целлюлозы для производства волокна	16
Блинкова А.А., Кордюкова А.П., Вихляева В.А., Серегина Т.С., Дятлов В.А. Гидрогелевые наночастицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты для внутриклеточной доставки лекарств.....	20
Ванцян М.А., Букреева Т.В., Малахов С.Н., Олихова Ю.В., Костромина Н.В. Полиэлектrolитные микрокапсулы, содержащие эпоксидный олигомер и аминный отвердитель	25
Вихляева В.А., Кордюкова А.П., Блинкова А.А., Серегина Т.С., Дятлов В.А. Динамика выделения модельного физиологически активного вещества из полиэтил-2-цианоакрилатных микрокапсул	29
Власова В.А., Курская Е.А., Подорожко Е.А. Особенности диффузии стабилизированных наночастиц серебра из смешанных криогелей агара и ПВС в физиологический раствор	32
Воробьева Д.И., Орлов А.В., Шутов В.В., Горбунова И.Ю. Влияние вязкости клеевой композиции и шероховатости поверхности склеиваемых изделий на глубину проникновения клея в микронеровности поверхности.....	36
Горбунова Е.А., Соболева Л.А., Сиротин И.С. Синтез новых бензоксазинов на основе изомеров диаминодифенилметана.....	39
Грачева С.А. Влияние комплексной биоцидной добавки на свойства материала, подвергнутого УФ-облучению.....	42

Гусакова Е.С., Орлов А.В., Шутов В.В., Петракова В.В., Горбунова Е.А., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С.	
Получение бензоксазинов безрастворным методом.....	46
Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Павлов Д.П., Шишкинская В.А., Калинина Н.К.	
Изучение технологических свойств вторичного полистирола	50
Давидьянц Н.Г., Павлов Д.П., Редькина А.А., Будаев А.В., Кравченко Т.П., Калинина Н.К.	
Свойства композиционных материалов на основе полистирола.....	53
Домантович А.В., Костромина Н.В.	
Влияние режимов формования на свойства композиционного материала на основе фенолформальдегидной смолы	56
Есин А.С., Карпова Е.А., Бредов Н.С., Киреев В.В.	
Ацидогидролитическая сополиконденсация винилтриметоксисилана и фенилтриметоксисилана	59
Жиронкина Н.В., Ивашкина В.Н., Шишкинская В.А., Горбунова И.Ю., Корохин Р.А.	
Изучение поверхностных явлений в армированных модифицированных эпоксидных смолах	63
Зеленская А.Д., Елесин Е.В., Федякова Н.В., Павлов А.В., Нестерова А.Г., Курякина О.А.	
Межоперационная неудаляемая эпоксидная цинксодержащая грунтовка	66
Зиганшин Е.В., Орлов А.В., Шутов В.В., Сиротин И.С., Горбунова И.Ю.	
Синтез фосфазен-резорциновых олигомеров одностадийным способом.....	69
Касатикова А.С., Федякова Н.В.	
Исследование диспергирующих свойств аддитива IVP 308	72
Коленченко А.А., Жбанов А.А., Биличенко Ю.В.	
Исследование катализа реакции синтеза хлорциклофосфазенов	75
Комарова Е.А., Тихонов Н.Н., Кладовщикова О.И., Николаева Н.Ю.	
Влияние углеродных наномодификаторов на эксплуатационные свойства материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	78
Кордюкова А.П., Блинкова А.А., Вихляева В.С., Серегина Т.С., Дятлов В.А.	
Изучение влияния условий получения на размер и устойчивость к слипанию амфифильных нанокapsул с твердой поли-2-цианоакрилатной стенкой	81
Королева Т.В., Федякова Н.В.	
Декоративный лак с объемной опалесценцией для стеклянных поверхностей.....	84
Костандян Е.С., Ванюшенкова А.А., Дятлов В.А.	
Новый костнозамещающий композит на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, проявляющий антимикробные свойства	87
Лопатин Д.А., Жуков А.П.	
Один из основателей кафедры химической технологии пластических масс.....	91

Овчинникова В.В., Нефедов Н.И., Мазурова Д.В., Абрашов А.А. Исследование влияния способов обработки поверхности на антикоррозийные свойства катафорезного покрытия на основе грунтовки HR-4000ALB/HR-6000	94
Павлов А.В., Федякова Н.В., Хакимова А.И., Щербина А.А., Зеленская А.Д., Нестерова А.Г. Пигментированное гидрофобное полиуретановое лакокрасочное покрытие	97
Павлов Д.П., Шишкинская В.А., Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю. Исследование физико-механических свойств высоконаполненных композитных материалов на основе эпоксидной смолы и вторичного полиэтилена.....	100
Плешкевич Д.В., Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С. Устранение запаха эмульсионных акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков	103
Полуешкина В.И., Шутов В.В., Горбунова И.Ю. Влияние имидазолов на процесс отверждения бензоксазина ВА-а.....	106
Саиф Хани Валид Наджи Ахмед, Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С. Гидролитическая устойчивость эмульсионных акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров	109
Сподарева А.Д., Домантович А.В., Костромина Н.В. Исследование свойств волокнитов на основе фенолформальдегидного олигомера	112
Сподарева А.Д., Костромина Н.В. Влияние внешних факторов на свойства стеклонеполненного полиамида.....	115
Тиманцев Я.А., Третьякова К.О., Перфилов Н.Р., Савочкин Д.Д., Тихонов Н.Н. Исследование изменения физико-механических характеристик после процесса старения смесевых композиций вторичного ПВХ.....	118
Уколова О.Д., Нестерова А.Г., Манохина Е.А., Анисимов А.А. Синтез винил- и гидридсодержащих силоксановых сополимеров – прекурсоров получения новых гибридных материалов	122
Хохлова Е.В., Горбунова И.Ю., Салатов А.В., Андреева А.Д., Полуинин С.В. Влияние кардового полисульфона на температуру стеклования эпоксидных олигомеров.....	125
Шеломенцев И.В., Серегина Т.С., Ванюшенкова А.А., Кривобородов Е.Г., Дятлов В.А. Декстрановые гидрогели, содержащие ковалентно-связанный ванкомицин, для использования в восстановительной хирургии	128
Щепелев А.А., Горькова Д.А., Иваненко Т.А., Чалая Н.М. Изучение газопроницаемости комбинированных материалов на основе полимерных плёнок.....	132

УДК 678.742.3

Александров Д.А., Мызников Е.В., Сидяков С.А., Лобанов А.В., Коробко Е.А., Алексеев А.А. (мл.), Осипчик В.С.

Свойства смесей полипропиленов

Александров Данил Александрович – студент группы П-19-1 кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза,
skiff.alexandrov2014@yandex.ru;

Мызников Егор Владимирович – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Сидяков Сергей Андреевич – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза;

Лобанов Александр Владимирович – заместитель директора по воспитательной работе и молодежной политике;

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

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

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

Алексеев Алексей Александрович – к.т.н., доцент, заместитель директора ООО «ГарантПолимер»;

Общество с ограниченной ответственностью «ГарантПолимер»,

Россия, 301653, Тульская область, г. Новомосковск, Комсомольское шоссе, дом 66.

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

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

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

В статье рассмотрены свойства смесей полипропиленов литьевого (PPG 1350-21) и экструзионного назначения (PP H030 GP) при массовом соотношении между исходными компонентами 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 и 0:100. Показано, что показатель текучести расплава, удлинение при разрыве и ударная вязкость (при минус 20 °С) смесей полипропиленов формируются с отрицательным отклонением от аддитивных значений. Значения предела текучести при растяжении и удлинения при пределе текучести, прочности при разрыве, условной прочности при изгибе и литевой усадки смесей находятся на уровне исходных полипропиленов.

Ключевые слова: полипропилен, смеси полипропиленов, свойства.

Properties of polypropylene blends

Aleksandrov D.A.¹, Myznikov E.V.¹, Sidiyakov S.A.¹, Lobanov A.V.¹, Korobko E.A.¹, Alekseev A.A. (jr)², Osipchik V.S.³

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

²Limited Liability Company «GarantPolymer», Novomoskovsk, Tula region, Russian Federation.

³D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

The article discusses the properties of mixtures of polypropylenes for molding (PPG 1350-21) and extrusion purposes (PP H030 GP) at a mass ratio between the initial components of 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 and 0:100. It is shown that the melt flow rate, elongation at break and impact strength (at minus 20 °C) of polypropylene mixtures are formed with a negative deviation from additive values. The values of tensile yield strength and elongation at yield strength, tensile strength, conditional flexural strength and molding shrinkage of the mixtures are at the level of the original polypropylenes.

Key words: polypropylene, polypropylene blends, properties.

Введение

Перспективным и интенсивно разрабатываемым направлением в области создания новых полимерных материалов является смешение полимеров различной химической природы [1]. В технологиях утилизации отходов пластмасс широко практикуется смешение полимеров одной химической природы – вторичных полимеров с первичными. Исследованию таких смесей посвящено немало работ, включая и смеси первичных и вторичных полипропиленов (ПП) [2-4].

Определённое внимание уделено исследованию смесей вторичных ПП. В работе [5] изучены свойства смесей полипропилена марки PPG 1250-20, предварительно дважды переработанного литьем под давлением при 230°C и дважды дробленого (после

каждого цикла переработки, условное обозначение дроблёного материала 1250-2ДР) и марки PP H030 GP, предварительно 5-кратно гранулированного при 200°C (условное обозначение гранулированного материала H030-5Г). Установлено, что при увеличении содержания ПП H030-5Г показатель текучести расплава (ПТР) смесей и удлинение при растяжении уменьшаются с отрицательным отклонением от аддитивных значений. Смеси ПП при содержании ПП H030-5Г до 50 % включительно – материалы с комплексом механических свойств первичного PPG 1250-20, при большем содержании экструзионного компонента – материалы с комплексом механических свойств первичного PP H030 GP. Предположено наличие в расплавах смесей ПП ассоциатов/

агломератов с участием наиболее длинных макромолекул PP H030 GP.

Аналогичные результаты получены при исследовании свойств смесей полипропилена марки PPG 1250-20, предварительно трижды переработанного литьем под давлением при 230°C и трижды дробленого (после каждого цикла переработки, условное обозначение дроблёного материала 1250-2ДР) и марки PP H030 GP, предварительно 7-кратно гранулированного при 200°C (условное обозначение гранулированного материала H030-7Г) [6].

Для каждого конкретного случая, указанного выше, полученные результаты представляют несомненный интерес. Однако использование в качестве одного из компонентов получаемых при этом материалов вторичного ПП, нередко с неизвестной предысторией, не способствует формированию первичного представления о свойствах смесей ПП. Положение усугубляется при исследовании смесей, составленных из многократно переработанных ПП [5, 6].

Целью настоящей работы явилось исследование свойств смесей из первичных ПП, широко используемых в технологии переработки пластмасс.

В качестве исходного сырья использовали первичные «натуральные» PPG 1350-21 (ПП-1350) производства ООО «Ставролен» по ТУ 2211-008-50236110-2006 с изменениями 1, 2 [7] и ПП марки PP H030 GP (ПП-H030) производства ООО «Полиом» по ТУ 2211-001-76332549-2012 [8].

Экспериментальная часть

Конкретными объектами исследования явились исходные ПП-1350, ПП-H030 и их смеси, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1. Состав исходных смесей ПП

Компонент	Условное обозначение смеси ПП				
	PP 1350	CM-1	CM-2	CM-3	PP H030
PPG 1350-21, %	100	75	50	25	
PP H030 GP, %		25	50	75	100

Переработку всех материалов осуществляли на термопластавтомате (ТПА) марки EM180V EASYMASTER. ТПА работал в автоматическом режиме без отвода узла впрыска. За один впрыск формовали стандартный брусок (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017). Контролировали температуры формы T_f , сопла T_c и зон пластикатора $T_1 - T_2 - T_3 - T_4$, давление впрыска $\Delta P_{впр}$, время впрыска $t_{впр}$, условия выдержки изделия под давлением (давление $P_{впд}$ и время $t_{впд}$), время паузы до набора дозы $t_{п.пл}$, время выдержки отливок без давления $t_{вбд}$, время цикла литья $t_{ц}$, давление пластикации при наборе дозы $\Delta P_{пл}$ и частоту вращения шнека $n_{шнека}$. Оптимальные условия переработки, установленные опытным путём, представлены в таблице 1.

Поскольку максимальная масса впрыска по полистиролу используемого ТПА составлял 449 г,

можно считать, что смеси ПП перерабатывались в достаточно жёстких условиях.

Таблица 2. Условия переработки смесей ПП

Композиция	Температурный режим переработки смесей ПП, °C
	$T_f - T_c - T_1 - T_2 - T_3 - T_4$
ПП-1350	15 – 190 – 180 – 170 – 170 – 170
CM-1	15 – 190 – 190 – 180 – 175 – 170
CM-2	15 – 195 – 195 – 185 – 180 – 170
CM-3	15 – 205 – 230 – 230 – 220 – 190
ПП-H030	15 – 220 – 230 – 230 – 220 – 190 °C,
Другие условия: $\Delta P_{впр} = 40$ МПа; $t_{впр} = 0,5$ с; $\Delta P_{впд} = 20$ МПа; $t_{впд} = 16$ с; $T_{п.пл} = 0,8$ с; $t_{вбд} = 13$ с; $t_{ц} = 37,4$ с; $n_{шнека} = 90$ об/мин; $\Delta P_{пл} = 1$ МПа.	

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли при 200 °C при нагрузке 21,16 Н и времени нагрева материалов 5 минут в рамках общих требований ГОСТ 11645-2021. При определении ПТР смесевых композиций использовали дроблёные стандартные бруски с максимальным размером частиц не более 4 мм.

С учетом требований ГОСТ 26996-86 в плане скорости нагружения образцов при проведении испытаний на растяжение (50 мм/мин) определяли предел текучести при растяжении $\sigma_{РТ}$ и отвечающее ему относительное удлинение $\varepsilon_{РТ}$, прочность и относительное удлинение при разрыве ($\sigma_{РР}$ и $\varepsilon_{РР}$). Фиксировали также напряжение $\sigma_{ХТ}$ и относительное удлинение $\varepsilon_{ХТ}$, отвечающие началу холодного течения растягиваемого образца (рис. 1) и возможное формирование шейки при растяжении лопаток (Шейка ПРЛ). Соответствующие значения $\varepsilon_{Р}$ определяли по изменению расстояния между зажимами.

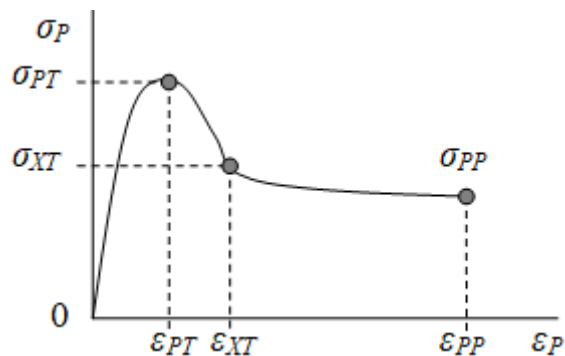


Рис. 1. Общий вид кривой растяжения полипропилена.

С использованием образцов длиной 60 мм и толщиной 3,2 мм, вырезанных из средней части стандартных брусков, определяли условную прочность при изгибе, как напряжение при достижении величины прогиба 6 и 12 мм ($\sigma_{иу-6}$ и $\sigma_{иу-12}$) при условиях: расстояние между опорами 40 мм, скорость нагружения 100 мм/мин. Такие же образцы использовали и при оценке ударной вязкости по Шарпи без надреза $a_{ш}$ в рамках общих требований ГОСТ 4647-2015 при условиях: энергия маятника 4 Дж, расстояние между опорами 40 мм, температура минус 20 °C.

Литьевую усадку фиксировали по соотношениям длин формирующих полостей и получаемых стандартных брусков ($U_{л-б}$) и лопаток ($U_{л-л}$).

Удобным экспресс-методом оценки способности полимерного материала к проявлению высокоэластических свойств является определение числа перегибов стренг или стандартных образцов до излома и визуальной фиксации появления при этом трещин. В настоящей работе определяли число перегибов стандартных лопаток (ЧМПЛ) и брусков (ЧМПБ). Интересно было установить и возможность формирования шейки в месте многократного перегиба (шейка ВММП). Сущность проводимых испытаний отражает рисунок 2.

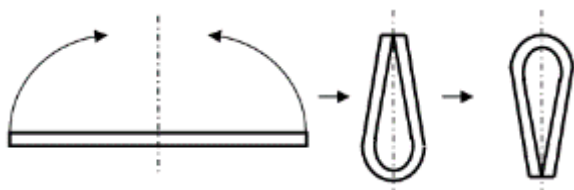


Рис. 2. Схема многократного изгиба образцов.

Проведенные исследования позволили установить интересную зависимость ПТР литьевого ПП-13050 от содержания экструзионного ПП-Н030 до 50 % по массе (рис. 3). Принимая во внимание температуру расплава (200 °С), можно предположить, что явное отклонение значений ПТР смесей ПП от аддитивных значений обусловлены наличием в системе значительных по размеру ассоциатов из макромолекул ПП-Н030. Возможно эти ассоциаты играют роль полимерного наполнителя в системе на основе ПП-1350. Непрерывная фаза из макромолекул ПП-1350 сохраняется, на наш взгляд, и в системах с большим содержанием ПП-Н030.

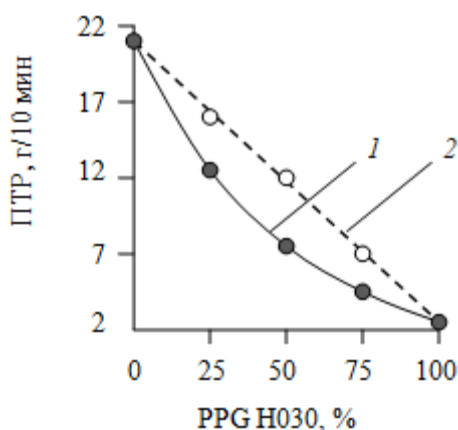


Рис. 3. Зависимость ПТР смеси ПП 1350+ПП Н030 от содержания ПП Н030.

Мы считаем, что представлять на одном графике (рис. 3) значения ПТР исходных компонентов и их смесей неправомерно, т.к. последние прошли дополнительную стадию переработки. Однако проведенные нами исследования показали, что свойства ПП-130 и ПП-Н030 практически не изменяются после однократной переработки (в пределах менее 5 %). Это обстоятельство позволяет нам представить на одном графике (рис. 3) и значения ПТР исходных компонентов

и значения ПТР их смесей после однократной переработки.

С отрицательным отклонением от ожидаемых аддитивных формируются и значения относительного удлинения при разрыве смесей ПП-13050+ПП-Н-030 при содержании последнего компонента до 50 % включительно (рис. 4), что подтверждает высказанное выше предположение о фазовой структуре данных материалов.

Может возникнуть вопрос относительно хода кривой зависимости относительного удлинения при разрыве смесей ПП при содержании ПП-Н030 более 50 % (рис. 4), указывающий на формирование их гомогенной структуры. Однако ассоциаты ПП-Н030 – это не частицы минерального наполнителя. Известно, что по химической природе полимеры ПП-1350 и ПП-Н030 абсолютно идентичны, что предполагает их совместимость на уровне макромолекул обеих аморфных фаз и наличие протяженных межфазных слоёв между отдельными областями с повышенным содержанием одного из компонентов. Всё это, в отличие от минералонаполненных полимерных систем [9], способствует эффективному отклику всей внутренней полимерной структуры на оказываемое внешнее воздействие. Этому способствует и большая степень диспергирования ассоциатов ПП-Н030 при повышении температуры переработки смесей ПП (табл. 2).

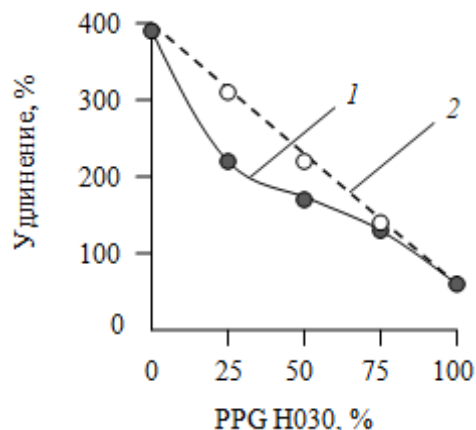


Рис. 4. Зависимость относительного удлинения смеси ПП 1350+ПП Н030 от содержания ПП Н030.

Изделия из смесей ПП-1350+ПП-Н030 характеризуются высокой ударпрочностью при комнатной температуре. Несмотря на явные различия в молекулярной массе и определенные различия в физической природе исходных ПП, температуры стеклования их аморфных фаз близки (около минус 15 °С [10]). В этой связи вполне ожидаема хрупкость смесей ПП при температуре минус 20 °С (рис. 5). Поскольку ударная вязкость полимеров определяется, в частности, их молекулярной массой, общий характер зависимости, представленной на рисунке 5, можно считать вполне ожидаемым. Наличие же отрицательного отклонения от аддитивного закона также можно, на наш взгляд, интерпретировать как

следствие различного участия ПП в формировании непрерывной фазы их смесей.

Значения пределов текучести при растяжении и относительного удлинения при пределе текучести, координат начала холодного течения ($\sigma_{ХТ}$ - $\epsilon_{ХТ}$) весьма близки (табл. 3), что свидетельствует о реагировании всей внутренней структуры на внешнее воздействие, обусловленное развитым межфазным слоем.

Можно отметить некоторое увеличение условной прочности литьевого ПП-1350 при введении в него 25 % экструзионного ПП-Н030. Область малых соотношений между исходными компонентами может явиться предметом дальнейших исследований.

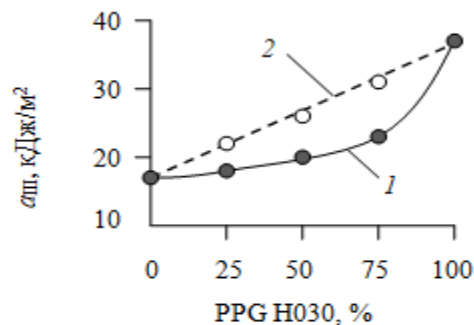


Рис. 5. Зависимость ударной вязкости смеси ПП 1350+ПП Н030 от содержания ПП Н030 при минус 20 °С.

Таблица 3. Свойства смесей ПП 1350 + ПП Н030

Наименование показателя	PPG 1350-21	Композиция PPG 1350-21 + PP Н030			PP Н030 GP
		СМ-1	СМ-2	СМ-3	
1. Температура переработки, °С	180	190	195	230	230
2. σ_{PT} , МПа	32,0	35,2	35,0	34,8	34,8
3. ϵ_{PT} , %	11	11	13	9	12
4. $\sigma_{ХТ}$, МПа	15,8	18,3	19,8	18,9	18,2
5. $\epsilon_{ХТ}$, %	22	24	22	26	26
6. σ_{PP} , МПа	16,3	18,3	16,8	15,0	17,6
7. Шейка ПРЛ	да	да	да	да	да
8. $\sigma_{ИУ-6}$, МПа	33,3	35,1	35,6	36,1	36,3
9. $\sigma_{ИУ-12}$, МПа	43,5	48,3	49,3	49,3	50,5
10. ЧМПБ и ЧМПЛ	> 30	> 30	> 30	> 30	> 30
11. Шейка ВММП	да	да	да	да	да
12. $U_{Л-Б}$, %	0,8	0,9	0,9	0,9	0,9
13. $U_{Л-Л}$, %	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Заключение

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности достижения комплекса свойств первичных полимеров при переработке литьем под давлением смесей полипропиленов различной молекулярной массы (различной текучести) при содержании второго компонента до 25 % по массе.

Выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», номер FSSM-2021-0013.

Список литературы

1. Кулезнев В.Н. Смесей и сплавы полимеров. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 216 с.
2. Luiz Gustavo Barboza, Matheus Piaiz, Gustavo Henrique Ceni. Analysis of Impact and Tensile Properties of Recycled Polypropylene. Int. J. of Materials Eng. 2017. V. 7. N 6. P. 117-120. DOI: 10.5923/j.ijme.20170706.03.
3. Mahendrasinh M. Raj, Nemul V. Patel, Lata M. Raj and Naunika K. Patel. Studies on mechanical properties of recycled polypropylene blended with virgin polypropylene. Int. J. of Sci. Inv. Today. 2013. V. 2. N 3. P. 194-203.
4. Грищенко В. В., Гольдаде В. А., Кудян С. Г., Гайдук В. Ф. Подготовка отходов термопластичных полимеров для переработки в нетканые волокнистые материалы. Материалы, технологии, инструменты. 2006. Т. 11. № 1. С. 78-83.

5. Лобанов А.В., Алексеев А.А. мл., Коробко Е.А., Алексеев А.А. Свойства смесей вторичных полипропиленов // Всеросс. научно-техн. конф. «Проблемы науки». Материалы конференции. Ч. 1. Химия и хим. технология. – Новомосковск, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), 2019. С. 235-243.

6. Лобанов А.В., Осипчик В.С., Алексеев А.А. мл. Свойства смесей многократно переработанных полипропиленов // Всеросс. научно-техн. конф. «Проблемы науки». Материалы конференции. Химия, химическая технология и экология. – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, 2022. С. 464-472.

7. Полипропилен // «Лукойл-Ставролен»: сайт. – URL: <http://www.lukoil.ru/FileSystem/9/210464.doc/> (дата обращения 05.05.2023).

8. Техническая информация о полипропилене PP Н030 GP // ООО «Полиом»: сайт. – URL: http://www.titan-omsk.ru/produksiya_i_uslugi/polipropilen/PPH030GP.pdf (дата обращения 05.03.2017).

9. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия, 2008. 560 с.

10. Основы технологии переработки пластмасс / С.В. Власов, Л.Б. Кандырин, В.Н. Кулезнев и др. М.: Химия, 2004. 600 с.

УДК 544.777

Андреасян Г.А., Мичуров Д.А., Лозинский В.И.

Наполненные микросферами биоразлагаемого полиэфира композитные криогели поливинилового спирта в качестве носителей лекарственных веществ

Андреасян Гагик Ашотович, студент 4-го курса, ИПУР-РХТУ, кафедра биоматериалов; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Мичуров Дмитрий Алексеевич, младший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН; e-mail: dmitriial7.8@gmail.com

Лозинский Владимир Иосифович, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией криохимии (био)полимеров ИНЭОС РАН.

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

Криогели поливинилового спирта представляют существенный научный и прикладной интерес. Они биосовместимы, нетоксичны, не канцерогенны и эластичны, что делает их перспективными полимерами для применения в качестве биоматериалов. В данной работе были сформированы композитные криогели поливинилового спирта, наполненные микросферами биоразлагаемого полиэфира и содержащие добавки лекарственного вещества. Оценены физико-химические характеристики полученных образцов композитных криогелей, а также изучены особенности высвобождения лекарственных веществ из данных материалов.

Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, криотропное гелеобразование, лекарственные вещества, релиз.

Composite poly(vinyl alcohol) cryogels filled with biodegradable polyester-based microspheres as drug carriers

Andreasyan G.A.¹, Michurov D.A.², Lozinsky V.I.²

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

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

Cryogels of polyvinyl alcohol are of significant scientific and applied interest. They are biocompatible, non-toxic, non-carcinogenic and elastic, which makes them promising polymers for use as biomaterials. In this work, composite cryogels of polyvinyl alcohol were formed, filled with microspheres of biodegradable polyester and containing additives of a medicinal substance. The physicochemical characteristics of the obtained composite samples are evaluated.

Keywords: cryogels of polyvinyl alcohol, cryotropic gelation, medicinal substances, release.

Введение

Макропористые криогели на основе поливинилового спирта (ПВС) представляют собой физические (нековалентные) гелевые материалы, получаемые путем криотропного гелеобразования в результате замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и оттаивания растворов данного полимера. Физико-химические свойства и макропористая морфология полученных таким образом криогелей зависят от многих факторов: от молекулярных характеристик используемого ПВС, его концентрации в исходных растворах, а также от режима замораживания системы, ее выдерживании в замороженном состоянии, скорости оттаивания, и количества циклов замораживания-оттаивания. Благодаря своим свойствам эти макропористые гели представляют значительный прикладной интерес в различных областях, особенно для биомедицинского и биотехнологического применения.

Если же исходная система содержит, кроме растворенного ПВС, дисперсный наполнитель или компоненты, способные трансформироваться в дискретную фазу, включаемую в объем непрерывной фазы геля, то после операций замораживания-оттаивания получают гетерофазные композитные криогели [1,2]. Они также рассматриваются в качестве перспективных биомедицинских и биотехнологических материалов. В частности, при загрузке лекарственными веществами дисперсный наполнитель работает в

первую очередь как носитель лекарств, а композитный криогель в целом используется как система доставки лекарств и контролируемого высвобождения. Наряду с факторами, определяющими свойства ненаполненных криогелей ПВС, факторами, влияющими на характеристики наполнителей, являются их химическая природа, размер и количество частиц, внутренняя пористость дискретной фазы, механическая жесткость и др. [3,4].

В этой связи, дисперсные наполнители на основе биоразлагаемых полиэфинов, например, поли (3-оксималяной кислоты) (ПОМК), весьма привлекательны для включения в криогели ПВС с целью формирования композитных носителей лекарственных веществ. Поскольку сам ПОМК получают в экологически чистых условиях, этот полимер биосовместим, биоразлагаем с образованием нетоксичных метаболитов, а материалы на его основе обладают хорошими механическими свойствами [5].

Целью данной работы было изучение влияния типа сферических частиц ПОМК (пористые и непористые) на механические свойства соответствующих композитных криогелей ПВС, а также на кинетику высвобождения из них лекарственных веществ.

Экспериментальная часть

В работе использовались 2 типа микросфер на основе ПОМК (коммерческий полимер производства Biomer,

Швальбах, Германия), непористые и пористые, полученные, соответственно, в отсутствие и в присутствии порообразователя. Сравнение размеров этих частиц с помощью оптической микроскопии показало, что непористые микросферы значительно меньше по размеру, чем пористые (рис. 1). Так, средний размер непористых частиц был 75 ± 3 мкм, а пористых – 299 ± 9 мкм. Соответственно, при одинаковой массе навесок сферических частиц ПОМК число непористых микросфер будет больше, чем пористых.

Стоит отметить, что, исходя из полученных ранее данных [6], известно, что при определенном способе добавления микросфер в исходный раствор ПВС, их распределение по объему криогеля после его формирования является равномерным.

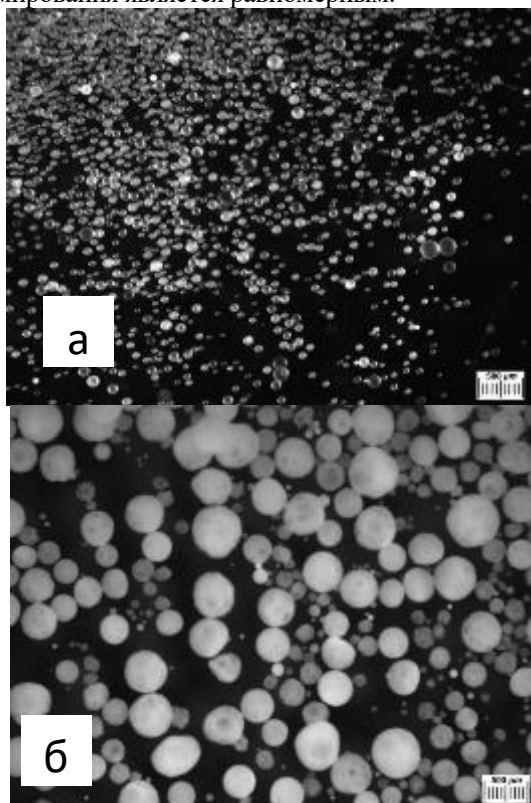


Рис. 1. Фотографии микросфер ПОМК: непористые (а) и пористые (б) частицы.

Для каждого типа криогелей, сформированных из растворов ПВС различной концентрации с добавками как пористых, так и непористых микросфер, был измерен компрессионный модуль упругости (E); полученные результаты приведены на рисунке 2. Повышение жесткости образцов обычных (т.е. ненаполненных) криогелей ПВС при возрастании концентрации гелеобразующего полимера хорошо известно [7]. В свою очередь, армирующая способность некоторых наполнителей по отношению к модулю упругости криогелей ПВС свидетельствует о том, что такие дисперсные наполнители, как микрогранулы на основе ПОМК, в рассматриваемом случае действуют как так называемые «активные» наполнители [8], способные повышать прочность полимерных материалов. Этот эффект обусловлен более высокой жесткостью дискретной фазы по сравнению с непрерывной фазой, а также эффект обеспечивается

хорошей совместимостью этих двух фаз [9]. Таким образом, данные, полученные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что включение относительно гидрофобных микросфер ПОМК в матрицу криогелей ПВС не вызвало ухудшения механических свойств полученных композитных криогелей. Кроме того, использование непористых микросфер оказывало несколько большее влияние на модуль упругости образцов по сравнению с пористыми микросферами, что, вероятно, объясняется разницей в их размерах и, соответственно, количестве самих частиц в единице объема криогеля ПВС.

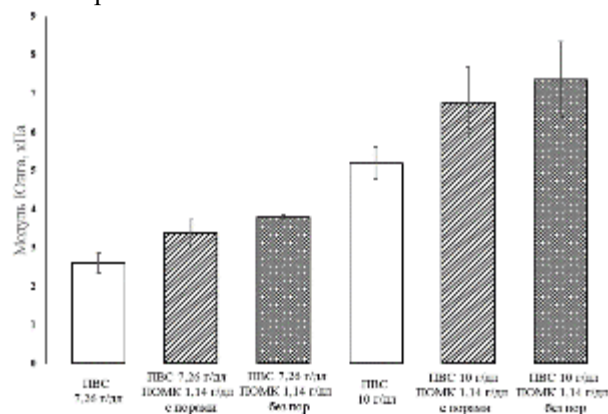


Рис. 2. Зависимость компрессионного модуля упругости образцов от состава системы.

Следующим этапом работы было определение влияния типа микросфер на высвобождение лекарственного вещества (ЛВ) из полученных композитных криогелей ПВС. В качестве лекарственного вещества был выбран ибупрофен в виде натриевой соли, т.к. в такой форме он хорошо растворим в воде и его легко детектировать.

Полученные образцы композитного криогеля погружали в раствор ЛВ, в котором их выдерживали определенное время. Количество ЛВ, включенного в гелевую матрицу, определяли измерением оптического поглощения жидкости над криогелем. Далее, зная исходную концентрацию растворов, а также концентрацию ЛВ во время и после насыщения образцов, можно определить количество ибупрофена, находящегося в криогелях (рис. 3).

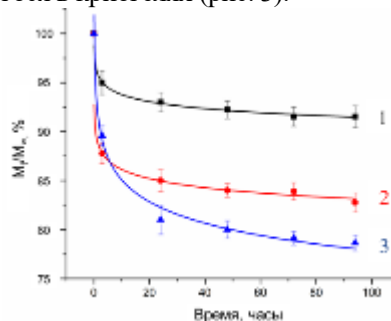


Рис. 3. Изменение количества лекарственного вещества в растворе при насыщении образцов. Кривая 1 – без наполнителя, кривая 2 – с добавками пористых микросфер ПОМК, кривая 3 – с добавками непористых микросфер ПОМК.

Из этого графика следует, что количество ЛВ в растворе перестает резко изменяться после примерно 24 часов.

Образцы криогелей ПВС объемом ~2.1 мл, сформированные без наполнителя, абсорбировали меньшее количество ЛВ (~0,375 мг) по сравнению с композитными образцами (~0,75 мг ибупрофена для образцов с пористыми микросферами, и ~1 мг для образцов с непористыми микросферами). Такая разница в количестве вещества, включаемого в матрицу композитного криогеля, объясняется наличием микросфер на основе ПОМК, который адсорбирует ЛВ. Поскольку непористых микросфер больше на единицу объема композита, то и площадь взаимодействия тоже больше, что позволяет связать большее количество ЛВ.

Кинетику высвобождения ЛВ из нагруженных образцов криогелей исследовали с помощью модели Пеппаса- Корсмейера (1), примененной к нелинейному участку кривой релиза (рис. 4).

$$M_t/M_\infty = Kt^n \quad (1)$$

где M_t/M_∞ — доля лекарственного средства, высвобождаемого в каждый момент времени (t), K — кинетическая константа, включающая структурные и геометрические характеристики матрицы (также считается константой скорости высвобождения), а n — показатель степени высвобождения, указывающий на механизм высвобождения лекарственного средства. Для цилиндрических образцов $n \leq 0,45$ — фиковская диффузия, $n > 0,45$ — нефикианские механизмы (аномальный транспорт) [10, 11].

В нашем случае значения показателя степени высвобождения n для всех исследуемых образцов были меньше 0,45 (таблица 1), это означает, что релиз проходит по фиковскому механизму диффузии. Значение кинетической константы K указывают на уменьшение скорости высвобождения ЛВ при включении в матрицу криогеля ПВС микросфер ПОМК, при этом особо явное влияние оказывают именно непористые микросферы.

Таблица 1. Значения коэффициентов для модели Пеппаса-Корсмейера

Тип носителя ЛВ	R ²	n	K
Без микросфер	1	0,31	0,50
С пористыми микросферами	0,99	0,30	0,48
С непористыми микросферами	0,99	0,36	0,43

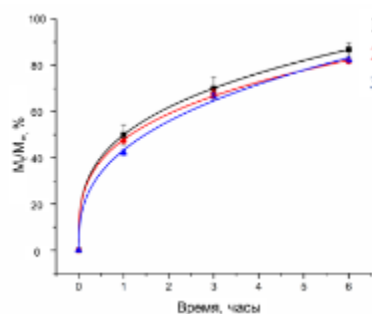


Рис. 4. График высвобождения ЛВ с применением модели Пеппаса-Корсмейера. Кривая 1 — без наполнителя, кривая 2 — с добавками пористых микросфер ПОМК, кривая 3 — с добавками непористых микросфер ПОМК.

При изучении кинетики высвобождения натриевой соли ибупрофена из образцов криогелей ПВС и композитных криогелей ПВС, наполненных ПОМК-

микросферами, установлено, что медленнее всего ЛВ высвобождается из образцов, содержащих частицы наполнителя, в особенности непористые микросферы. Как и в случае с насыщением образцов криогелей ПВС лекарственным веществом, ключевую роль играет размер микросфер, их распределение и количество на единицу объема криогеля, что позволяет им лучше взаимодействовать с введенным в образцы ЛВ и, тем самым, пролонгировать высвобождение веществ из матрицы композитного криогеля.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. A. Timofejeva, M. D'Este, D. Loca. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thaw synthesis approach and applications in regenerative medicine // Eur. Polym. J. – 2017. – № 95. – p. 547-565.
2. V.I. Lozinsky, E.A. Podorozhko, Y.B. Nikitina, L.F. Klabukova, V.G. Vasil'iev, A.A. Burmistrov, Y.G. Kondrashov, N.K. Vasiliev. A study of cryostructuring of polymeric systems.45. Effect of porosity of dispersed filler on physicochemical characteristics of composite poly(vinylalcohol) cryogels // Colloid J. – 2017. – № 79. – p. 497-507.
3. Y. Pan, D. Xiong, X. Chen. Mechanical properties of nanohydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel composites as biomaterial // J. Mater. Sci. – 2007. – № 42. – p. 5129-5134.
4. L.E. Millon, C.J. Oates, W. Wan. Compression properties of polyvinyl alcohol–bacterial cellulose nanocomposite // J. Biomed. Mater. Res. – 2009. – № 90. – p. 922-929.
5. A.P. Bonartsev, G.A. Bonartseva, K.V. Shaitan, M.P. Kirpichnikov. Poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate)-based biopolymer systems // Biochem. Suppl. Ser. B Biomed. Chem. – 2011. – № 5. – p. 10-21.
6. D.A. Michurov, T.K. Makhina, V. Siracusa, A.P. Bonartsev, V.I. Lozinsky, A.L. Iordanskii. Cryo-Structuring of Polymeric Systems. Poly(Vinyl Alcohol)-Based Cryogels Loaded with the Poly(3-hydroxybutyrate) Microbeads and the Evaluation of Such Composites as the Delivery Vehicles for Simvastatin // Polymers. – 2022. – № 14. – 2196.
7. В.И. Лозинский. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. – 1998. – № 67 (7). – p. 641-655.
8. Y.S. Lipatov. Relaxation and viscoelastic properties of heterogeneous polymeric compositions // Adv. Polym. Sci. – 1977. – № 22. – p. 1-59.
9. S.E. Kudaibergenov, Z.E. Ibraeva, M.G. Yashkarova, E.A. Bekturov. Hydrogel Composite Materials // Shakarim State University Publisher: Semei, Kazakhstan. – 2011. – p. 148. (In Russian).
10. G. Soni, K. S. Yadav. High encapsulation efficiency of poloxamer-based injectable thermoresponsive hydrogels of etoposide // Pharm Dev Technol. – 2014. – № 19(6). – p. 651-661.
11. M. L. Bruschi. Strategies to Modify the Drug Release from Pharmaceutical Systems // Woodhead Publishing. – 2015. – p. 63-86.

УДК 678.686.046

Атамас К.А., Кербер М.Л., Полунин С.В., Морозова П.А., Хохлова Е.В.

Влияние химической природы термопластичного модификатора на термодформационные свойства эпоксидного полимера на основе ЭД-20

Атамас Кирилл Андреевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс; Кербер Михаил Леонидович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; Полунин Степан Владимирович – аспирант 4 года кафедры технологии переработки пластмасс, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс, mcnion@gmail.com.

Морозова Полина Алексеевна – студентка магистратуры 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс; Хохлова Евгения Викторовна – студентка магистратуры 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе показано влияние химической природы термопластичного модификатора на температуру стеклования эпоксидного полимера на основе ЭД-20. Температуру стеклования определяли при помощи консистометра Хепплера. При использовании в качестве термопластичного модификатора кардового полиариленэфиркетона с фталидной группой в количестве 10 массовых частей рост температуры стеклования составил 35 °С. По значению высокоэластической деформации рассчитывали модуль высокоэластичности и плотность сшивки эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами.

Ключевые слова: модуль высокоэластичности, плотность сшивки, температура стеклования, термопластичные модификаторы

INFLUENCE OF THE CHEMICAL NATURE OF THE THERMOPLASTIC MODIFIER ON THE THERMAL DEFORMATION PROPERTIES OF AN ED-20-BASED EPOXY POLYMER

Atamas K.A., Kerber M.L., Polunin S.V., Morozova P.A., Khokhlova E.V.

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

The influence of the nature of the thermoplastic modifier on the glass transition temperature of the epoxy polymer based on ED-20 was shown in this paper. The glass transition temperature was determined using a Heppler consistometer. When using a cardo polyaryleneetherketone with a phthalide group in the amount of 10 p.b.w. as a thermoplastic modifier, the glass transition temperature increased by 35°C. According to the value of highly elastic deformation, the modulus of high elasticity and the crosslinking density of epoxy polymers modified with thermoplastics were calculated.

Keywords: high elasticity modulus, crosslinking density, glass transition temperature, thermoplastic modifiers

Введение

Эпоксидная смола на основе бисфенола-А широко используется в качестве связующего в композиционных материалах благодаря ее доступности, дешевизны, низкой усадки при отверждении, высокой прочности [1]. Однако, густо сшитые эпоксидные полимеры характеризуются хрупкостью и относительно низкой температурой стеклования. Это ограничивает их применение в авиастроении и космической технике [2].

Наиболее перспективным способом устранения этих недостатков является модификация эпоксидных полимеров суперконструкционными термопластами, такими как полиэфирсульфон [3], полиэфиримид [4], полиариленэфиркетон [5].

Однако, в литературе отсутствует описание механизма повышения температуры стеклования эпоксидного полимера при модификации термопластами различной химической природы. В некоторых работах добавление термопласта приводило к снижению температуры стеклования конечной системы [6].

Поэтому целью данной работы является изучение влияния природы термопластичного модификатора на температуру стеклования и параметры сетки эпоксидного полимера.

Объекты и методы исследований

В качестве основного компонента выбрали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), а в качестве термопластичных модификаторов - полиэфиримид (ПЭИ) марки Ultem 1010, кардовый полиариленэфиркетон с фталидной группой (ПАЭК), полисульфон марки ПСФФ-70К, полиэфирсульфон (ПЭС) марки Ultrason E 2010. Термопласты добавляли к ЭД-20 в соотношении 10 массовых частей (м.ч.) на 100 м.ч. Отвердители 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) добавляли в стехиометрическом соотношении к эпоксидной смоле.

Экспериментальная часть

Модифицированные эпоксидные полимеры получали предварительным смешением термопластов и эпоксидной смолы при помощи верхнеприводной мешалки с частотой 450 оборотов в минуту при температуре 100-175 °С в течение 1-4 часов с последующим добавлением отвердителя 4,4'-диаминодифенилсульфона при 120 °С в течение 30 минут. Отверждение проводили при 180 °С в течение 8 часов. Термомеханические кривые (ТМК) получали при помощи консистометра Хепплера на образцах в форме цилиндра 10x10 мм со скоростью нагрева 1-2 °С/мин и давлении 0,5 МПа. По ТМК определяли температуру стеклования, как точку пересечения касательных.

Обсуждение результатов

Добавление термопластов в количестве 10 м.ч. к эпоксидной смоле приводит к снижению высокоэластической деформации и повышению температуры стеклования ввиду того, что температура стеклования самих модификаторов выше, чем у немодифицированного эпоксидного полимера (рис. 1).

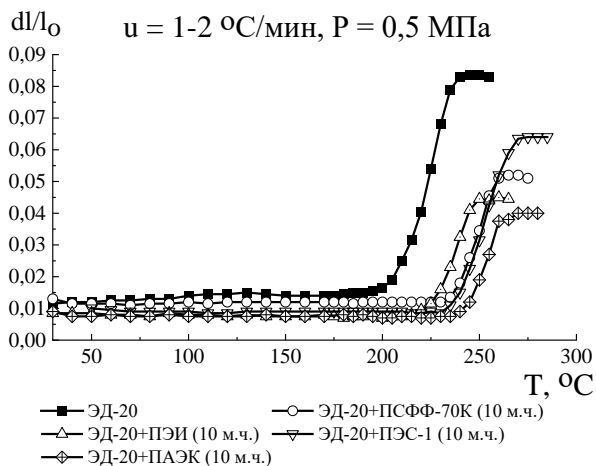


Рис. 1. Термомеханические кривые эпоксидных полимеров, модифицированных термопластами.

К повышению температуры стеклования также приводит взаимодействие гидроксильных групп эпоксидной смолы с функциональными группами термопластов. Во взаимодействие вступают имидные группы в ПЭИ, гидроксильные группы в ПСФФ-70К и карбонильные группы в ПАЭК и в ПСФФ-70К. Температура стеклования повышается на 16-35 °C по сравнению с немодифицированным эпоксидным полимером (рис. 2).

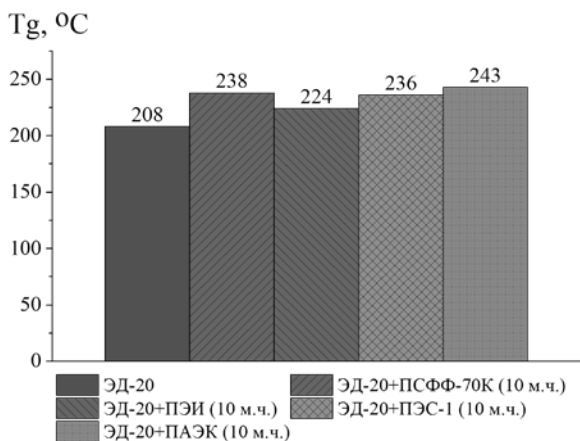


Рис. 2. Значения температуры стеклования (Tg) эпоксидных полимеров.

Модуль высокоэластичности был рассчитан по формуле (1):

$$E_{\infty} = \frac{P}{dl/lo} \quad (1)$$

где, E_{∞} - модуль высокоэластичности, МПа,
 P - напряжение, МПа (P = 0,5 МПа),
 dl/lo - высокоэластическая деформация.

В модифицированных полимерах наблюдается рост модуля высокоэластичности на 2-7 МПа по сравнению с исходным образцом (рис. 3).

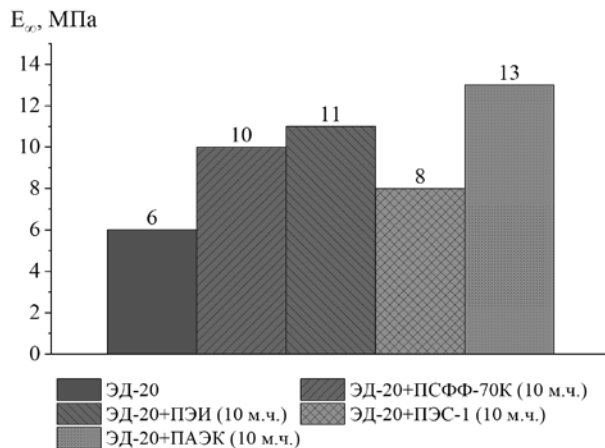


Рис. 3. Значения модуля высокоэластичности (E_{∞}) эпоксидных полимеров.

Как известно, модуль высокоэластичности математически связан с густотой сетки химических связей в полимере соотношением (2):

$$N_c = \frac{E_{\infty}}{3 \cdot R \cdot T} \quad (2)$$

где, E_{∞} - модуль высокоэластичности, МПа,
 R - универсальная газовая постоянная (R = 8,314 Дж/(моль·К)),
 T - начальная температура высокоэластического состояния, К,

N_c - густота сетки полимера, моль/см³.

Для сравнительного анализа данные сведены в таблицу (Таблица 1). При модификации ПЭИ модуль высокоэластичности несколько больше, чем в полимере, содержащем ПСФФ-70К (11 МПа и 10 МПа соответственно). Это объясняется тем, что при одном и том же соотношении модификатора, полиэфиримид содержит больше карбонильных групп, которые образуют водородные связи с протонами в гидроксильных группах смолы [7], что приводит к более густой сетке химических связей.

Таблица 1. Температура стеклования (Tg), модуль высокоэластичности (E_{∞}) и густота сетки эпоксидных полимеров (N_c)

Состав	E_{∞} , МПа	Tg, °C	$N_c \cdot 10^{-3}$, моль/см ³
ЭД-20	6	210	0,58
ЭД-20 + ПСФФ-70К (10 м.ч.)	10	238	0,87
ЭД-20 + ПЭИ (10 м.ч.)	11	224	0,87
ЭД-20 + ПЭС-1 (10 м.ч.)	8	236	0,62
ЭД-20 + ПАЭК (10 м.ч.)	13	243	0,99

При модификации ПАЭК и ПЭИ, эпоксидная смола лучше взаимодействует с полиарилэнэфиркетонном, что подтверждается значениями модуля высокоэластичности 13 МПа и 11 МПа соответственно. Это объясняется конфигурацией и конформационными возможностями макромолекул модификатора. В ПЭИ существует сильное межцепное взаимодействие за

счет симметричных имидных циклов [7], что делает молекулу менее гибкой.

Самая густая сетка химических связей наблюдается в эпоксидном полимере, модифицированном ПАЭК. Это объясняется физическим взаимодействием кардовой фталидной группы термопласта с гидроксильной группой эпоксидной смолы с образованием водородной связи [8], что приводит к увеличению плотности сшивки, и как следствие, к увеличению температуры стеклования эпоксидного полимера, модифицированного ПАЭК.

Заключение

При модификации эпоксидной смолы, такими термопластами, как ПАЭК, ПСФФ-70К, ПЭС и ПЭИ в количестве 10 м.ч., установлен рост температуры стеклования и модуля высокоэластичности по сравнению с образцом без модификатора. Вместе с этим, в модифицированных эпоксидных полимерах увеличивается густота сшивки (максимум в 1,7 раз для системы, модифицированной ПАЭК) вследствие физического взаимодействия ЭД-20 с термопластом. Деформационная устойчивость и температура стеклования тем выше, чем гуще сетка химических связей.

Список литературы

1. Jin Li, Pengxiang Guo, Xiaoxiao Kong, Yifang Wang. Curing kinetics and dielectric properties of anhydride cured epoxy resin with different accelerator

contents // IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation. 2023. Vol. 30(1). P. 20-30.

2. Zhi Wang, Haopeng Lv, Yuxiang Yang. Mechanical properties of epoxy resin toughened with cornstarch // E-Polymers. 2022. Vol. 22(1). P. 851-857.

3. Jinyan Wang, Rui Liu, Xigao Jian. Introduction to Epoxy/Thermoplastic blends // Handbook of epoxy blends / Jyotishkumar Parameswaranpillai, Nishar Hameed, Jürgen Pionteck, Eamor M. Woo. New York City. 2017. Vol. 1(10). P. 429-458.

4. Korokhin, R. A., Shapagin, A. V., Solodilov, V. I., Zvereva, U. G., Solomatin, D. V., & Gorbatkina, Y. A. Epoxy polymers modified with polyetherimide. Part I: rheological and thermomechanical characteristics // Polymer Bulletin. 2020. Vol. 78(3). P. 1573–1584.

5. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, А.А. Жанситов, А.Э. Байказиев, С.Ю. Хаширова, С.И. Пахомов, М.Х. Лигидов. Синтез и свойства ароматических полиэфиров с кардовыми фрагментами // Химия и химическая технология. 2017. Т. 60, вып. 5, С. 28-39.

6. Kinloch, A. J., Yuen, M. L., Jenkins, S. D. Thermoplastic-toughened epoxy polymers // Journal of materials science. 1994. Vol. 29(14). P. 3781–3790.

7. Виноградова С.В., Слонимский А.Л., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Мжельский А.М., Чурочкина Н.А., Коршак В.В.: Высокомолекулярные соединения. 1969. Т. 11. С. 2725-2740.

8. Б.И. Лирова, А.А. Тагер, Н.А. Артюх, Е.А. Люткова, С.Н. Салазкин, Я.С. Выгодский. Изучение межмолекулярного взаимодействия кардовых полимеров с эпоксидной смолой в растворах // Acta Polymerica. 1981. Vol. 32(3). P. 150-155.

УДК 541.64

Бахмуцкая Ю.Д., Костромина Н.В.

Исследование свойств диацетата целлюлозы для производства волокнаБахмуцкая Юлия Дмитриевна – студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; bahmuzkayaulal@mail.ru.

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

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

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

В статье исследованы степень полимеризации, содержание низкомолекулярных фракций, степень этерификации, термостойкость, кислотность, зольность и свойства концентрированных растворов диацетата целлюлозы различных производителей. Даны рекомендации по использованию диацетата целлюлозы для производства волокна.

Ключевые слова: диацетат целлюлозы, волокно, технология производства, степень полимеризации.

Investigation of properties of cellulose diacetate for fiber production

Bakhmutskaya Yu.D., Kostromina N.V.

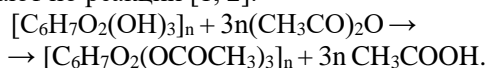
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article investigates the degree of polymerization, the content of low molecular weight fractions, the degree of esterification, heat resistance, acidity, ash content and properties of concentrated solutions of cellulose diacetate from various manufacturers. Recommendations are given on the use of cellulose diacetate for fiber production.

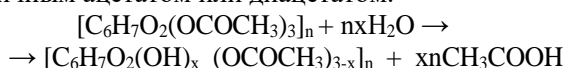
Key words: cellulose diacetate, fiber, production technology, degree of polymerization.

Введение

Качество целлюлозы и возможность ее использования в производстве искусственных волокон определяются химическим составом, физико-химическими и технологическими показателями. Уксуснокислые эфиры целлюлозы являются исходным сырьем для получения ацетатных волокон. Триацетат целлюлозы (первичный ацетат) получают по реакции [1, 2]:



Для получения растворимого в ацетоне ацетата целлюлозы, содержащего некоторое число свободных гидроксильных групп, необходимо частично омылить триацетат целлюлозы. Такой продукт называют вторичным ацетатом или диацетатом.

**Экспериментальная часть**

Качество волокна в значительной степени зависит от условий синтеза и свойств ацетатов целлюлоз.

Основными показателями, характеризующими пригодность ацетатов целлюлозы для производства волокон, являются: степень полимеризации, содержание низкомолекулярных фракций, степень этерификации, термостойкость, кислотность, зольность и свойства концентрированных растворов.

К диацетату целлюлозы для производства волокна предъявляются следующие требования (Таблица 1).

Метод определения содержания влаги основан на определении количества влаги, удаляемой из целлюлозы при высушивании ее до постоянной массы в сушильном шкафу.

Таблица 1. Требования к диацетату целлюлозы для производства волокна

Степень полимеризации:	300 - 400
Удельная вязкость 0,25 % раствора в ацетоне	0,5 - 0,6
Содержание низкомолекулярных фракций, растворимых в 55 % водном растворе ацетона, %, не более	4 - 5
Степень этерификации (значение γ)	240 - 260
Ацетильное число, % связанной уксусной кислоты	53,5 - 55,5
Вязкость 23 % раствора в смеси ацетона и этилового спирта (85:15), с, не более	800
Прозрачность 10 % раствора в ацетоне, см, не менее	15
Термостойкость – начало потемнения образца, °с, более	208 - 210
Кислотность, %, не более	0,25
Зольность, %, не более	0,15

Определение степени полимеризации ацетата целлюлозы основано на определении вязкости разбавленных растворов (0,1- 0,3 %) диацетата целлюлозы в ацетоне вискозиметрическим способом. Удельную вязкость рассчитывают по формуле (1):

$$\eta_{уд.} = \frac{\tau_1 - \tau}{\tau}, \quad (1)$$

где τ_1 – продолжительность истечения рабочего раствора, с;

τ – продолжительность истечения растворителя, с.

Затем определяют значение приведенной вязкости $\eta_{пр.}$ для каждой концентрации – формула (2):

$$\eta_{пр.} = \frac{\eta_{уд.}}{C}, \quad (2)$$

где C – концентрация ацетата целлюлозы в растворе, г/л.

Для растворов полимеров строят график в координатах $\eta_{\text{пр.}} = f(C)$ и экстраполяцией на нулевую концентрацию находят характеристическую вязкость $[\eta]$. По уравнению Марка-Хаувинка $[\eta] = K \cdot M^a$ рассчитывают молекулярную массу, а затем среднюю степень полимеризации полимера.

Для системы диацетатцеллюлозы - ацетон при 20 °С степень полимеризации (СП) вычисляют по формуле Штаудингера (3):

$$СП = \frac{\eta_{\text{уд.}}}{K_m \cdot C}, \quad (3)$$

где K_m – константа Штаудингера, равная $9,9 \cdot 10^{-4}$ для СП = 300 и $7,4 \cdot 10^{-4}$ для СП < 100;

C – концентрация ацетонового раствора диацетата целлюлозы, г/л.

Навеску предварительно высушенного до постоянной массы полимера в количестве 0,1-0,5 г, взвешенную с точностью 0,0002 г, помещают в колбу на 100 мл и заливают 50 мл хлороформа. После полного растворения 25 мл раствора термостатируют в течение 15 минут в вискозиметре (капиллярный вискозиметр ВПЖ-2) при температуре $30 \pm 0,1$ °С.

После этого с помощью резиновой груши раствор перекачивают из нижнего шарика в верхний выше метки на 1 см и с помощью секундомера замеряют время истечения раствора от верхней до нижней метки. Выполняют 3-5 измерений и находят средний результат.

Определение содержания ацетатных групп (степени этерификации целлюлозы) основано на омылении уксуснокислого эфира целлюлозы титрованным раствором щелочи в присутствии спирта и последующем титровании избытка щелочи, не вступившей в реакцию.

Навеску 0,7 г высушенного диацетата целлюлозы, взвешенную с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу, наливают 5 мл этилового спирта так, чтобы смочилась вся навеска, и выдерживают содержимое колбы 5 мин. Затем в колбу приливают из бюретки 20 мл 0,5 н раствора едкого натрия, закрывают колбу пробкой с хлоркальцевой трубкой и выдерживают 2,5 ч при 60 °С в воздушном термостате.

По истечении указанного времени содержимое колбы охлаждают до комнатной температуры и титруют 0,5 н раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания раствора. После этого добавляют еще 4 мл 0,5 н раствора соляной кислоты, содержимое колбы взбалтывают в течение 5 мин и затем титруют 0,1 н раствором едкого натрия до появления устойчивой розовой окраски. Параллельно в тех же условиях проводят «холостой опыт».

Содержание связанной уксусной кислоты (А, %) вычисляют по уравнению (4):

$$A = \frac{[(V - V_1)K_1 - (V_2 - V_3)/5]K_2 \cdot 0,03 \cdot 100}{g}, \quad (4)$$

где V – объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование «холостой пробы», мл;

V_1 – объем 0,5 н раствора соляной кислоты, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

V_2 – объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование «холостой пробы», мл;

V_3 – объем 0,1 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

K_1 – поправочный коэффициент к титру 0,5 н раствора соляной кислоты;

K_2 – поправочный коэффициент к титру 0,1 н раствора едкого натра;

g – навеска ацетата целлюлозы, г;

0,03 – количество уксусной кислоты (г), соответствующее 1 мл 0,5 н раствора едкого натра.

По содержанию связанной уксусной кислоты можно определить степень этерификации целлюлозы – число гидроксильных групп в 100 звеньях макромолекулы целлюлозы, взаимодействующих с уксусным ангидридом при этерификации целлюлозы.

Степень этерификации (γ) рассчитывают по формуле (5):

$$\gamma = \frac{162 \cdot 100 A}{6000 - 43A}, \quad (5)$$

где 43, 60 и 162 – молекулярные массы ацетильного радикала, уксусной кислоты и мономерного звена целлюлозы соответственно.

Определение несвязанной уксусной кислоты из ацетатов целлюлозы экстрагируют остатки уксусной кислоты и оттитровывают ее щелочью. Навеску 10 г (точность взвешивания 0,0002 г) измельченного и просеянного через сито ацетата целлюлозы помещают в коническую колбу и приливают 150 мл дистиллированной воды с температурой 20 ± 5 °С, закрывают колбу пробкой и выдерживают 3 ч, периодически встряхивая ее содержимое. Затем свободную экстрагированную кислоту титруют в присутствии фенолфталеина 0,01 н раствором едкого натра до появления розовой окраски. Параллельно проводят «холостой» опыт. Содержание несвязанной уксусной кислоты (А, %) в пересчете на уксусную кислоту вычисляют по уравнению (6):

$$A = \frac{(a - a_1)0,0006 \cdot K \cdot 100}{g}, \quad (6)$$

где a – объем 0,01 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

a_1 – объем 0,01 н раствора едкого натра, израсходованного на титрование «холостой» пробы, мл;

K – поправочный коэффициент к титру 0,01 н раствора едкого натра;

g – навеска ацетата целлюлозы в пересчете на абсолютно сухой ацетат целлюлозы, г;

0,0006 – количество уксусной кислоты в граммах, соответствующее 1 мл 0,01 н раствора едкого натра.

Определение зольности производится путем сжигания навески ацетата целлюлозы. В тигель, прокаленный до постоянной массы, помещают 5 г абсолютно сухого ацетата целлюлозы (точность взвешивания 0,0002 г). Навеска сжигается на электрической плитке и прокаливается в муфельной печи (600 ± 25 °С) до постоянной массы. Затем тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Содержание золы в целлюлозе (В, %) вычисляют по уравнению (7):

$$B = \frac{a-b}{g} 100, \quad (7)$$

где g – навеска абсолютно сухого ацетата целлюлозы, г;

a – масса тигля с остатком после прокаливания, г;

b – масса пустого тигля, г.

Низкомолекулярные фракции определяют по выделению фракций диацетата целлюлозы, растворимых в смеси ацетона и воды. Навеску 10 г ацетата целлюлозы (точность взвешивания 0,001 г) помещают в коническую колбу и заливают 70 мл растворителя. Колбу с суспензией периодически взбалтывают в течение 1 ч при 20 ± 1 °С. После этого массу фильтруют на воронке Бюхнера через слой батиста (сверху) и фильтровальной бумаги (снизу), предварительно высушенные и взвешенные в чашке Петри. Отфильтрованный осадок промывают 100 мл растворителя в два приема (по 50 мл) и сушат с фильтрами в чашке Петри до постоянной массы 100-105 °С.

Содержание низкомолекулярных фракций (А, %) вычисляют по уравнению (8):

$$A = \frac{(g-g_1)100 \cdot 100}{10(100-w)}, \quad (8)$$

где g_1 – масса чашки Петри с фильтром, г;

g_2 – масса чашки Петри с фильтром и осадком, г;

w – влажность ацетата целлюлозы, %;

10 – навеска ацетата целлюлозы, г.

Прозрачность растворов полимеров характеризует относительную чистоту полученного раствора. Раствор полимера наливают в стеклянный цилиндр, под дно которого подложена бумага с начерченным на ней крестом линиями толщиной 1 мм. Раствор наливают в цилиндр до тех пор, пока крест не перестаёт быть виден сверху через слой раствора. Прозрачность раствора характеризуют высотой столба раствора в сантиметрах. Приготовление раствора проводят в круглодонной колбе на 250 см³, снабжённой механической мешалкой, куда дозируют предварительно

измельчённый полимер и растворитель при комнатной температуре.

В работе были исследованы диацетат целлюлозы различных производителей (Таблица 2).

Образцы на основе саровского диацетата целлюлозы и диацетата целлюлозы (СПб) при выдержке в течение 4 ч при 230 °С свой цвет не изменили (не потемнели). Содержание низкомолекулярных фракций, растворимых в 55 % водном растворе ацетона для саровского и китайского диацетата целлюлозы, а также для диацетата целлюлозы (СПб) не определяли из-за значительного набухания образцов в водном растворе ацетона.

Известен целлюлозно-ацетатный прядильный раствор с содержанием твёрдого вещества в ацетоне 28 масс. % (компания Аустрия Табакверке) [3]. Используемый ацетат целлюлозы имеет степень полимеризации 220 и ацетильное число 55,4 и был отфильтрован и выработан путём сухого прядения на традиционной установке прядения фильтровальных жгутов волокон. По значению ацетильного числа и степени полимеризации к ацетату целлюлозы, используемой компанией Аустрия Табакверке, ближе всего саровский и китайский диацетат целлюлозы. Для них ацетильное число, соответственно, 53,7 и 53,8, а степень полимеризации, соответственно, 231 и 222. Однако, в базовой технологии производства волокон к диацетату целлюлозы для производства волокна предъявляются требования по более высокой степени полимеризации: 300-400 [1, 2].

Таким образом, исследованный саровский и китайский диацетата целлюлозы по степени полимеризации для производства волокон удовлетворяет технологии европейской компании, а по ацетильному числу – ближе к базовой технологии. Тем не менее, компания Рон Пуленк использует диацетат целлюлозы для производства волокна со степенью полимеризации 110-210, наиболее предпочтительная степень полимеризации для формирования волокон предлагается между 150 и 180 и между 160 и 180 [4]. Эти значения по степени полимеризации близки к диацетату целлюлозы (СПб). По другим параметрам исследуемые образцы соответствуют базовой технологии производства волокна из диацетата целлюлозы [1].

Таблица 2. Свойства исследуемых образцов диацетата целлюлозы

степень полимеризации:	волокно (Parliament)	волокно (Китай)	волокно (Саров)	волокно (СПб)
степень полимеризации:	180	222	231	189
содержание низкомолекулярных фракций, растворимых в 55 % водном растворе ацетона, %	1,4	-	-	-
степень этерификации (значение γ)	258	245	240	240
ацетильное число, % связанной уксусной кислоты	52,2	53,8	53,7	53,5
вязкость 23 % раствора в смеси ацетона и этилового спирта (85:15), с	470	405	448	436
удельная вязкость 0,25 % раствора в ацетоне	0,51	0,17	0,25	0,24
прозрачность 10 % раствора в ацетоне, см	8	8	7	8
кислотность (несвязанная уксусная кислота), %	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001
зольность, %	0,07	0,12	0,06	0,06
влажность, %	6,4	5,2	2,7	-

Заключение

Традиционная классическая технология производства ацетатного волокна из целлюлозы состоит в следующем: полученный ацетат целлюлозы промывают в воде, сушат при повышенной температуре до конечной влажности готового продукта 2-3,5 % от массы полимера. Затем из такого готового продукта (с влажностью 2-3,5%) готовят прядильные растворы в смеси ацетона и воды в соотношении 95:5 для формования волокна [1]. Для изготовления волокна предлагается высушивать ацетат целлюлозы не до 2-3,5 % влажности, а прерывать процесс при достижении влажности готового продукта 5,1 – 30 % [4]. Если для приготовления прядильных растворов используют ацетат целлюлозы с влажностью менее 17-18,5%, то

растворение осуществляют в смешанном растворителе (ацетон – вода), учитывая воду, оставшуюся в полимере. Если сушку ограничивают до содержания воды в полимере около 17-30 %, то приготовление растворов можно осуществлять в чистом ацетоне, не затрачивая новые порции воды.

Использование в качестве растворителя для приготовления прядильного раствора из вторичного ацетата целлюлозы смеси ацетон: вода (95:5) выгоднее, т.к. при этом упрощается регенерация растворителя. Прядильные растворы можно готовить при комнатной или повышенной (50 - 60 °С) температурах. В Таблице 3 приведены наиболее востребованные практикой прядильные составы и условия формования ацетатных волокон.

Таблица 3. Условия формования ацетатных волокон

Волокнообразующий полимер	Способ формования волокна	Свойства прядильных растворов		
		Растворитель	Концентрация ацетилцеллюлозы, %	Вязкость раствора, с
Диацетат целлюлозы	сухой	Ацетон : этанол = 85 : 15	22 - 25	400 - 800
	сухой	Ацетон : вода = 95 : 5	22 - 25	400 - 800

Таким образом, с учётом используемых технологий производства сигаретных фильтров, по влажности все используемые образцы не требуют дополнительной сушки.

Задача дальнейших исследований – разработка дополнительных методов определения качества ацетилцеллюлозы, более однозначно характеризующих её пригодность для производства волокна для сигаретного фильтра.

Список литературы

1. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон. – М.: Химия, 1974. –518 с.
2. Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. – М.: Химия, 1985. –303 с.
3. Патент РФ № 20083146 С1, 10.07.1997.
4. Патент РФ № 2085629 С1, 27.07.1997.

УДК 547.995.15

Блинкова А.А., Кордюкова А.П., Вихляева В.А., Серегина Т.С., Дятлов В.А.

Гидрогелевые наночастицы на основе сшитой гиалуроновой кислоты для внутриклеточной доставки лекарств

Блинкова Анна Андреевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс; anya.blinkowa@yandex.ru

Кордюкова Анна Павловна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;

Вихляева Виктория Антольевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;

Серегина Татьяна Сергеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; dyatlov.va@mail.ru.

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

Рассмотрен способ получения сферических гидрогелевых наночастиц на основе ковалентно сшитой гиалуроновой кислоты для таргетной доставки лекарств в ткани и клетки-мишени. Способ заключается в использовании двухфазных водных дисперсионных сред, состоящих из эмульсии несмешивающихся друг с другом водных растворов разных по химической природе водорастворимых полимеров. Изучены зависимости размера и электрического потенциала поверхности скольжения (ζ -потенциала) образующихся гидрогелевых частиц от состава дисперсионной среды, молекулярной массы использованных полимеров и типа сшивающего агента. Структуру полимера изучали с помощью ИК и ЯМР ^{13}C спектроскопии, оценку размера наночастиц и ζ -потенциала проводили методом динамического рассеяния света.

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, сшивающий агент, внутриклеточный транспорт, система адресной доставки

Hydrogel Nanoparticles based on cross-linked hyaluronic acid for intracellular drug delivery

Blinkova A.A., Kordykova A.P., Vihlyayeva V.A., Seregina T.S., Dyatlov V.A.

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

A method for obtaining spherical hydrogel nanoparticles based on covalently crosslinked hyaluronic acid for targeted drug delivery to target tissues and cells is considered. The method consists in the use of two-phase aqueous dispersion media consisting of an emulsion of immiscible aqueous solutions of water-soluble polymers of different chemical nature. The dependences of the size and electric potential of the sliding surface (ζ -potential) of the hydrogel particles formed on the composition of the dispersion medium, the molecular weight of the polymers used and the type of crosslinking agent are studied. The polymer structure was studied using IR and NMR ^{13}C spectroscopy, the size of nanoparticles and the ζ -potential were evaluated by dynamic light scattering.

Key words: hyaluronic acid, crosslinking agent, intracellular transport, targeted delivery system

Введение

Одним из перспективных и стремительно развивающихся направлений современной фармакологии является адресная (таргетная) доставка лекарственных препаратов. Несмотря на достижения медицины в лечении тяжелейших заболеваний, включая онкологические, большинство лекарственных препаратов обладают серьёзным недостатком – побочным действием, связанным с негативным воздействием на здоровые органы и ткани. Для решения этой проблемы используют метод адресной доставки лекарств в больной орган. Для этого широко используют разнообразные носители и лекарственные формы, включая нанокорпускулярные средства внутриклеточной доставки лекарственных средств [1]. Это позволяет повысить биодоступность активных веществ, снизить их влияние на здоровые органы в целом и ослабить побочные действия, целенаправленно воздействуя на повреждённую ткань, повысить их эффективность,

провести лекарства через разнообразные биологические барьеры внутри организма, улучшить растворимость, увеличить продолжительность действия, снизить пиковые концентрации в крови и т.д.

Наряду с наночастицами металлов, в последние десятилетия активно используют полимерные наночастицы и нанокapsулы в качестве средств целевой доставки лекарственных препаратов в больные органы, ткани, клетки и даже конкретные внутриклеточные органеллы. Такие типы носителей универсальны, так как позволяют доставлять необходимые вещества локально и выделять их с контролируемой скоростью. Однако использование полимерных носителей создает несколько непреодолимых проблем, одной из которых является «разбавление» действующего начала. Например, для подачи в организм одного мг действующего вещества, необходимо, как минимум, тройной избыток носителя, который, по окончании времени

действия лекарства, необходимо выводить из организма в разумные сроки, это потребовало создания носителей, способных к биоразложению внутри организма с образованием нетоксичных продуктов. Кроме того, проблема накопления продуктов метаболизма носителя вызвала ужесточение требований к полимерам, которые используют для их получения. От них требуется не только биоинертность. Их химическая структура, должна быть максимально приближенная к естественным тканевым биополимерам, а продукты их внутритканевой деструкции должны легко входить в циклы естественного метаболизма [2].

Одним из перспективных носителей, отвечающим этим требованиям, является гиалуроновая кислота (ГК) – природный биополимер, компонент внеклеточного матрикса, обладающий такими свойствами, как: биосовместимость, биоразлагаемость, отсутствие иммуногенности и структурное сходство с тканевыми компонентами. Она представляет собой линейный гликозаминогликан, построенный из повторяющихся остатков D-глюкуроновой кислоты и N-ацетил-D-глюкозамина. ГК широко используется в пластической хирургии при коррекции мягких тканей лица и является основным компонентом подкожных инъекционных филлеров. На её основе созданы разнообразные микрочастицы как сферической, так и нерегулярной формы, однако создание на её основе нанокорпускулярных носителей лекарственных средств представляет собой значительную научную и до сих пор нерешенную практическую проблему.

Известно несколько способов синтеза гидрогелевых микрочастиц на основе химически сшитой гиалуроновой кислоты. Их производят ультразвуковым измельчением гидрогелей, однако, получить сферические носители наноразмеров таким способом не удастся. Они имеют размер около 1 мкм и нерегулярную форму. Второй распространенный метод предусматривает первоначальное образование двухфазной коллоидной эмульсии раствора ГК в субмикронных каплях воды с использованием в качестве непрерывной фазы органического растворителя или масла, несмешивающегося с водной дисперсной средой. На второй стадии полимер сшивают с образованием сферических частиц геля. Однако способ требует тщательной отмывки микросфер от остатков масляной дисперсионной среды или от органического растворителя, что в большинстве случаев приводит к выходу из них доставляемого лекарства. Таким образом, способ требует использования неводных полимеризационных сред, несовместимых с живыми организмами и последующей очистки от них полученных носителей.

Настоящая работа посвящена разработке способа получения сферических гидрогелевых наночастиц на основе ковалентно сшитой гиалуроновой кислоты для таргетной доставки лекарств в ткани и клетки-мишени. Новизна способа заключается в использовании двухфазных водных дисперсионных

сред, состоящих из эмульсии несмешивающихся друг с другом водных растворов разных по химической природе водорастворимых полимеров. Это позволяет получать биodeградируемые носители, свободные от примесей органических растворителей. Они могут быть использованы для избирательного обратимого связывания большинства физиологически активных веществ аминной природы, содержащих в своей структуре первичные, вторичные и третичные аминогруппы, а также четвертичные аммонийные основания. К этим группам относятся большинство физиологически активных веществ и биопрепаратов, поэтому такие частицы можно рассматривать как универсальный носитель.

Экспериментальная часть

Хотя с технологической точки зрения способ получения представляет собой одностадийный процесс, синтез гидрогелевых наночастиц можно условно разделить на две стадии.

На первой стадии готовили дисперсионную среду, представляющую собой эмульсию несмешивающиеся водных растворов двух разных по химической структуре полимеров. Использовали две системы: поли-N-винилпирролидон (ПВП) – гиалуроновая кислота (ГК) (первая система) и декстран – гиалуроновая кислота (вторая система).

Растворы ПВП и декстрана использовали в качестве непрерывной дисперсионной среды, а раствор гиалуроновой кислоты в обоих случаях играл роль дискретной фазы. Выбор систем не случаен и именно он, во многом, определяет размер образующихся наночастиц. Диспергирование эмульсии осуществляли двумя способами: при помощи высокоскоростной мешалки и ультразвукового дезинтегратора с рабочей частотой 22 кГц и мощностью 600 Вт с интенсивным охлаждением реактора проточной водой.

На второй стадии гиалуроновую кислоту в каплях наноэмульсии подвергали химической сшивке с образованием гидрогелевых частиц. В качестве сшивающих агентов использовали дивинилсульфон (ДВС) и 1,4-бутандиолдиглицидиловый эфир (BDDE). Выбор обусловлен тем, что оба вещества разрешены к применению в пластической хирургии и используются для сшивки филлеров с целью снижения их подкожной миграции. Кроме того, важными достоинствами является отсутствие необходимости использования специальных катализаторов. В обоих случаях реакции протекают без использования органических растворителей в водном щелочном растворе при комнатной температуре, охлаждение реакционной среды также не требуется.

ДВС – непредельное соединение с активированной двойной связью. Взаимодействие со спиртами происходит за счет их нуклеофильного присоединения по винильной группе, имеющей сильный акцепторный сульфоновый заместитель в соответствии со схемой 1А. Реакция сильно зависит от основности спирта и рН среды. Вторичные спирты присоединяются только в сильно щелочной среде.

Первичные -к слабощелочной. Это позволяет осуществлять селективное присоединение и, соответственно, селективную сшивку разных по химической структуре полисахаридов, которую использовали в дальнейших исследованиях. BDDE

сшивает полимер в результате реакции присоединения спиртов по оксирановым циклам в молекуле, при этом требуется сильно щелочная среда и реакция менее селективна по сравнению с присоединением ДВС (схема 1Б).

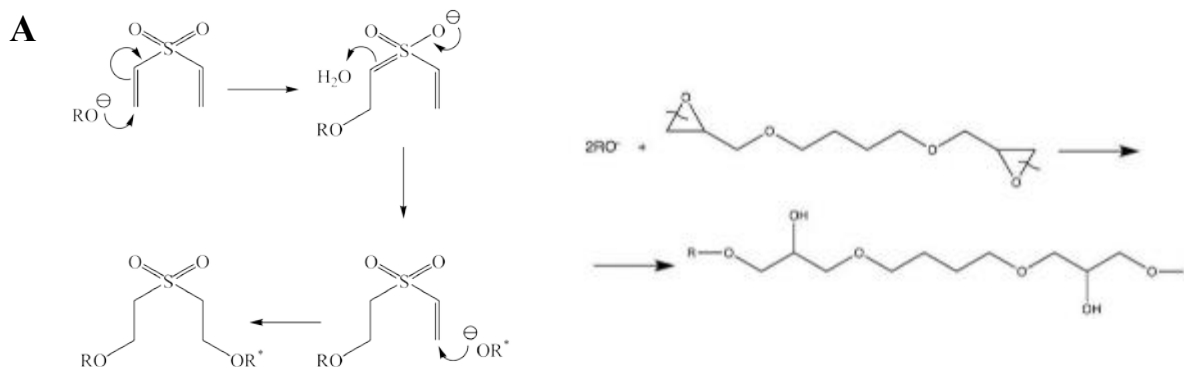


Схема 1. Схемы сшивки: гиалуроновая кислота с ДВС (А), с BDDE (Б).

ПВП в качестве непрерывной дисперсионной среды в системе первого типа выбран потому, что в его молекуле не имеется функциональных групп, способных взаимодействовать со сшивающими агентами (схема 2.). В то же время гиалуроновая кислота в каплях наноэмульсии способна образовывать нерастворимый гидрогель за счет реакций химической сшивки по углеродному атому С6 ангидроацетилглюкозаминового кольца в соответствии с рисунком 1.

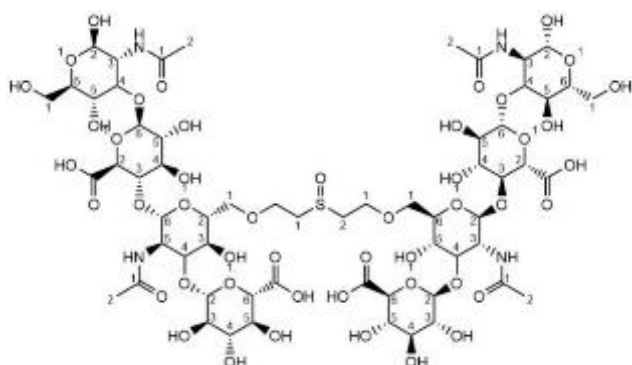


Рис. 1. Сшитая ДВС по углеродному атому С6 ГК.

Дисперсионная среда второго типа содержит в качестве непрерывной фазы раствор декстрана. В отличие от ПВП он способен вступать во взаимодействие со сшивающими агентами (ДВС и BDDE) с образованием высокомолекулярного полимера, и, в случае использования концентрированных растворов, с образованием сшитого геля. Декстран сшивается также, как и гиалуроновая кислота – по гидроксильной группе.

Нуклеофильность и реакционная способность первичной гидроксильной группы атома С6 ангидро-N-ацетилглюкозаминового цикла гиалуроновой кислоты намного превосходит реакционную способность вторичных гидроксильных групп ангидроглюкозных звеньев декстрана при атомах углерода С2-С5. Первичных гидроксильных групп, в отличие от целлюлозы, крахмала и большинства

других полисахаридов, декстран не имеет. Это позволяет использовать его растворы в качестве непрерывной фазы при получении эмульсий, а затем гелевых суспензий сшитой гиалуроновой кислоты. Она первой вступает в реакцию с ДВС и БДДЕ, предотвращая дальнейшее расходование сшивающих агентов в побочной реакции с гидроксильными группами полимера дисперсионной среды.

Как известно, микрофазовое разделение в несмешивающихся растворах полимеров, кроме множества различных параметров смеси и условий, зависит от двух главных факторов. Оно тем интенсивнее, чем выше молекулярная масса и концентрация полимеров в несмешивающихся фазах.

При подборе дисперсионных сред первого типа исходили из предпосылки, что в процессе сшивки гиалуроновой кислоты в каплях ее молекулярная масса будет возрастать, в то время как молекулярная масса ПВП остается постоянной. При этом весь сшивающий агент расходуется только на взаимодействие с ГК, и его требуется весьма небольшое количество для обеспечения синтеза наночастиц нерастворимого сшитого гидрогеля. Поэтому в системе использовали первоначальный состав, содержащий низкомолекулярную гиалуроновую кислоту низкой вязкости, способную образовывать наноэмульсию с каплями малого размера в паре с относительно высокомолекулярным ПВП с тем, чтобы обеспечить хорошее микрофазовое разделение несмотря на низкую молекулярную массу второго полимера пары и небольшое количество сшивающего агента BDDE или ДВС.

В средах второго типа, содержащих декстран и гиалуроновую кислоту, у обоих полимеров пары молекулярная масса возрастает в процессе сшивки. Молекулярная масса ГК возрастает быстрее, декстрана медленнее. Для быстрой сшивки ГК с образованием гелевых частиц использовали полимер высокой молекулярной массы и высокой вязкости. Это усложняет процесс приготовления эмульсии и негативно влияет на размер капель. Для снижения

общей вязкости использовали исходный декстран низкой молекулярной массы, так как она возрастает в процессе реакции. Из-за расходования сшивающего агента не только на целевую реакцию сшивания ГК в каплях наноэмульсии, но и на взаимодействие с декстраном, его требуется больше по сравнению с количеством, использованным в средах первого типа.

В работе проводили исследование зависимости размера и электрического потенциала поверхности скольжения (ζ -потенциала) образующихся гидрогелевых частиц от состава дисперсионной среды, молекулярной массы использованных полимеров и типа сшивающего агента. Оценку размера наночастиц проводили с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС).

В первой методике получения наночастиц гидрогеля гиалуроновой кислоты использовали дисперсионную среду первого типа ПВ-ГК, сшивающий агент – дивинилсульфон, среда щелочная, соотношение гиалуроновой кислоты и сшивающего агента ГК/ДВС = $\frac{1}{2}$ (50 мг ГК и 100 мг ДВС), двойной мольный избыток дивинилсульфона. Молекулярная масса гиалуроновой кислоты $M_w=1.1kDa$.

Распределение частиц по размерам носит полимодальный характер. Первые два пика частиц размером до 10 нм следует отнести к продуктам ассоциации макромолекул поливинилпирролидона. Пики 3 и 37 нм отвечает мицеллам гиалуроновой кислоты, пик 247 нм - основной продукт - гелевые частицы гиалуроновой кислоты. Размытое галло в микронном диапазоне – обычная примесь пылевых частиц, образующихся при использовании ультразвука или тefлоновых якорей магнитных мешалок. Средний размер гидрогелевых наночастиц гиалуроновой кислоты составляет 274,4 нм (рисунок 2).

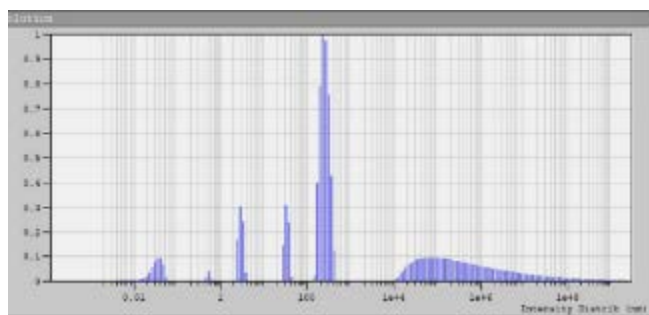


Рис. 2. Спектр ДРС гидрогелевых наночастиц гиалуроновой кислоты, полученных в первой дисперсионной системе с дивинилсульфоном в качестве сшивающего агента.

Фурье ИК спектр отмытых лиофилизированных гидрогелевых наночастиц так же сравнивали со спектром исходной гиалуроновой кислоты. Двойной избыток дивинилсульфона в реакции приводит к появлению в спектре полосы поглощения сульфогрупп радикалов ковалентно связанных с основной цепью полимера (рисунок 3).

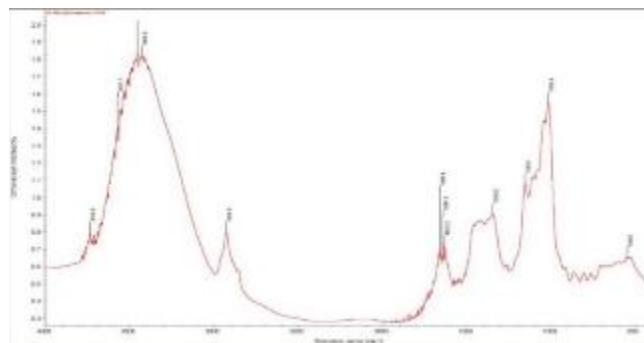


Рис. 3. Фурье ИК спектр лиофилизированных гидрогелевых наночастиц гиалуроновой кислоты, сшитой дивинилсульфоном.

Во второй методике получения наночастиц гидрогеля гиалуроновой кислоты использовали дисперсионную среду второго типа декстран – гиалуроновая кислота, сшивающий агент – БДДЕ, среда щелочная, соотношение гиалуроновой кислоты и сшивающего агента ГК/БДДЕ = 1/1 (200 мг ГК и 200 мг ДВС), примерно эквимольное соотношение. Исходную молекулярную массу гиалуроновой кислоты изменяли в пределах от $M_w=7kDa$ до $M_w=1000kDa$.

В случае, когда в синтезе использовали низкомолекулярную, низковязкую гиалуроновую кислоту $M_w=7kDa$, сшивающий агент расходуется быстрее чем происходит образование наноэмульсии и последующее затвердевание гидрогеля в наночастицах гиалуроновой кислоты. Распределение частиц по размерам носит полимодальный характер. Первые два пика частиц размером 2.4 и 13.2 нм отвечает мицеллам несшитой гиалуроновой кислоты, пик 489,4 нм - основной продукт - гелевые частицы гиалуроновой кислоты. Размытое галло в микронном диапазоне, в области 1-4 мкм – примесь крупных капель несшитой гиалуроновой кислоты, образовавшаяся после того как весь БДДЕ был израсходован в результате побочной реакции с декстраном. Средний размер целевой фракции гидрогелевых наночастиц гиалуроновой кислоты составляет 489,4 нм (рисунок 4).

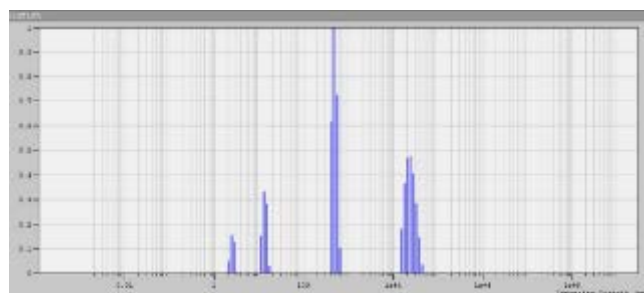


Рис. 4. Спектр ДРС гидрогелевых наночастиц гиалуроновой кислоты, полученных во второй дисперсионной системе с БДДЕ в качестве сшивающего агента, исходная гиалуроновая кислота $M_w=7kDa$.

В тех случаях, когда в синтезе использовали высокомолекулярную, высоковязкую гиалуроновую кислоту $M_w=500kDa$, и $M_w=1000kDa$, частицы

успевают затвердевать за время расхождения сшивающего агента, в системе образуются основная фракция частиц целевого размера 60,5 нм/76,7 нм соответственно и фракция крупных частиц размером более 1 мкм. При этом в зависимости от интенсивности перемешивания и вязкости их количественное соотношение может меняться. При использовании высоковязкой гиалуроновой кислоты с молекулярной массой около $M_w=1000kDa$ образуется дополнительно фракция частиц среднего размера 693.6 нм. Средний размер целевой фракции гидрогелевых наночастиц в зависимости от молекулярной массы исходной гиалуроновой кислоты приведен в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость размера наночастиц от молекулярной массы исходной гиалуроновой кислоты

M_w, kDa	Размер, нм
7	489
500	60
1000	76

Размер целевой фракции гидрогелевых частиц несущественно зависит от способа формирования исходной эмульсии. Предпочтительным является обработка ультразвуковым дезинтегратором с непрерывным охлаждением проточной водой, однако перемешивание на скоростной мешалке также позволяет получать неплохие результаты. Увеличение времени формирования исходной эмульсии свыше 30 минут после полного набухания гиалуроновой кислоты не влияет на размер полученных гидрогелевых наночастиц (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость размера наночастиц от способа формирования эмульсии

Образец ГК M_w, kDa	Ультразвук 600Вт, 22 кгц	Активное перемешивание 900-1100 об./мин
500	60-100 нм	78-346 нм
1000	76-130 нм	100-360 нм

Несмотря на то, что потенциал поверхности скольжения частиц (ζ -потенциал) близок к нейтральному и составляет -5.5 - -6.6В, суспензия устойчива при хранении и не склонна к спонтанной агрегации с осаждением или изменением средних размеров. Его измеряли на лиофилизованных стерилизованных и ресуспендированных образцах, что весьма важно для применения носителей в медицине и биологических исследованиях. Нейтральный и слабо отрицательный ζ -потенциал предпочтителен для носителей, предназначенных для внутриклеточного таргетного транспорта лекарственных средств, так как он мало отличается от поверхностного потенциала мембраны клетки мишени.

Заключение

В работе предложен способ получения гидрогелевых полностью биосовместимых и биодеструктурируемых наночастиц для внутриклеточного транспорта лекарственных средств на основе сшитой гиалуроновой кислоты. Способ позволяет синтезировать наночастицы без использования органических растворителей или масел. Рассмотрены различные сшивающие агенты, две различные дисперсионные среды на основе клинических кровезаменителей. Проведён анализ влияния молекулярной массы гиалуроновой кислоты на размер частиц. Найдены условия синтеза наночастиц с размером менее 100 нм, которые являются оптимальными для внутриклеточного транспорта полинуклеотидов внутрь клетки по механизму слияния мембран, минуя механизмы фагоцитоза.

Список литературы

1. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution / I. R. Rustamov, V. A. Dyatlov, T. A. Grebeneva [et al.] // Journal of materials chemistry B. 2014. Vol. 2. No. 27. P. 4310-4317.
2. Nanosized carriers based on amphiphilic poly-N-vinyl-2-pyrrolidone for intranuclear drug delivery / A. L. Luss, P. P. Kulikov, A. N. Kuskov [et al.] // Nanomedicine. 2018. Vol. 13. No. 7. P. 703-715.

УДК 541.64: 544.64

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

Полиэлектролитные микрокапсулы, содержащие эпоксидный олигомер и аминный отвердитель

Ванцян Михаил Артавазович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории микрокапсул и адресной доставки лекарственных средств; e-mail: miavan@yandex.ru;

Букреева Татьяна Владимировна – д.х.н., доцент, начальник лаборатории микрокапсул и адресной доставки лекарственных средств;

Малахов Сергей Николаевич – к.х.н., научный сотрудник Ресурсного центра оптической микроскопии и спектроскопии;

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»;

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

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

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

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

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

В статье рассмотрены полиэлектролитные микрокапсулы, содержащие эпоксидный олигомер и аминный отвердитель. Микрокапсулы получали методом последовательной адсорбции разноименно заряженных полиэлектролитов на частицы карбоната кальция. Использовали такие полиэлектролиты, как полистиролсульфонат натрия (полианион) и полиаллиламин гидрохлорид (поликатион). Олигомер и отвердитель вводили в микрокапсулы как до, так и после нанесения полиэлектролитных слоев. Установлено, что олигомер взаимодействует с отвердителем и с поликатионом с образованием дополнительных полимерных структур, в том числе трехмерных.

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

Polyelectrolyte Microcapsules Containing Epoxy-Oligomer and Amine Curing Agent

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

¹ NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russian Federation

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

The article discusses polyelectrolyte microcapsules containing epoxy-oligomer and amine curing agent. Microcapsules were prepared by consecutive adsorption of oppositely charged polyelectrolytes onto calcium carbonate particles. We used such polyelectrolytes as poly(styrene sulfonic acid sodium salt) (polyanion) and poly(allylamine hydrochloride) (polycation). Oligomer and curing agent were included into capsules either before or after polyelectrolyte layers. It was found that the oligomer interacts with the curing agent resulting in additional polymeric structures (including three-dimensional).

Key words: calcium carbonate, microcapsules, polyelectrolytes, epoxy oligomers, amine curing agents, adsorption.

Введение

Полиэлектролитные микрокапсулы являются универсальными носителями для синтетических полимеров [1], ферментов [2-4], нуклеиновых кислот [5] и белков [6], низкомолекулярных лекарственных веществ [7], а также красителей [8, 9]. Формирование таких капсул осуществляется методом послойной адсорбции разноименно заряженных полиэлектролитов на предварительно синтезированные неорганические микрочастицы [10-13].

Модификация микрокапсул различными бифункциональными соединениями может привести к образованию поперечных связей между молекулами полиэлектролитов, составляющих оболочку [14-16], что, в свою очередь, способствует повышению прочности и стабильности оболочек. В ряде случаев подобный эффект достигается за счет введения в оболочку микрокапсул наночастиц [17].

Ранее было показано [18], что частицы карбоната кальция и микрокапсулы на их основе могут быть

модифицированы эпоксидным олигомером Epikote-828 (Resolution Performance Products) и аминным отвердителем Этал-45 (АО "ЭНПЦ Эпитал") [19]. Взаимодействие олигомера и отвердителя вызывало образование дополнительных полимерных структур, в том числе трехмерных.

С целью более детального изучения особенностей формирования полиэлектролитных микрокапсул, содержащих отвердитель и олигомер, были проведены дополнительные эксперименты, результаты которых представлены в настоящем сообщении. В данных экспериментах варьировали очередность адсорбции Этал-45 и Epikote-828 относительно полиэлектролитных слоев и друг друга; также рассматривали частицы карбоната кальция, модифицированные только отвердителем и олигомером.

Экспериментальная часть

Частицы карбоната кальция синтезировали смешением водных растворов хлорида кальция и карбоната натрия [20-22], образующийся осадок

несколько раз центрифугировали и промывали деионизованной водой. Размеры полученных частиц составляли 3-5 мкм. Микрокапсулы получали путем последовательной адсорбции разноименно заряженных полиэлектролитов на частицы карбоната кальция, несвязанный полиэлектролит удаляли путем центрифугирования и промывки деионизованной водой. При этом использовали такие полиэлектролиты, как полистиролсульфонат натрия (ПСС, полианион) и полиаллиламин гидрохлорид (ПАА, поликатион), рисунок 1.

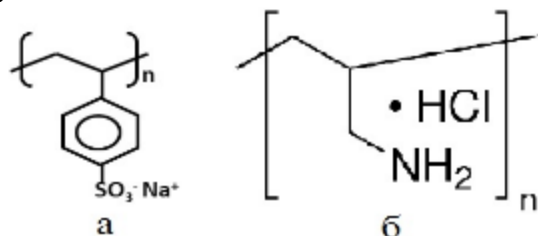


Рис. 1. Химические формулы полиэлектролитов ПСС (а) и ПАА (б).

Адсорбцию полиэлектролитов проводили из 0,5 М растворов хлорида натрия, микрокапсулы содержали по 6 полиэлектролитных слоев, нечетные слои были образованы ПАА, четные – ПСС. Адсорбцию полиэлектролитов контролировали по изменению знака дзета-потенциала частиц. Эпоксидный олигомер и отвердитель в частицы, и капсулы вводили за счет адсорбции из спиртовых растворов как до, так и после формирования полиэлектролитных слоев. Избыток олигомера и отвердителя также отделяли центрифугированием; образцы I-VI после адсорбции последнего компонента (Этал-45 или Epikote-828) три раза промывали спиртом и три раза центрифугировали. Образцы I и II содержали только олигомер и отвердитель; в III и IV Этал-45 и Epikote-828 вводили или до, или после нанесения полиэлектролитов. В случае V и VI адсорбцию олигомера и отвердителя осуществляли после формирования полиэлектролитной оболочки, в случае VII и VIII – до (Таблица 1). Содержание эпоксидного олигомера и отвердителя определяли методом спектрофотометрии. Отверждение эпоксидного олигомера проводили при комнатной температуре в течение 7 сут. Полноту отверждения оценивали методом ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Перед проведением ИК-экспериментов все образцы были высушены при комнатной температуре в течение 4-5 ч.

Результаты и их обсуждение

В предыдущих экспериментах [18] аминный отвердитель вводили всегда перед эпоксидным олигомером (независимо от наличия полиэлектролитных слоев). В настоящей работе адсорбцию Этал-45 проводили как до, так и после Epikote-828. Поскольку использование концентрированных растворов Этал-45 и Epikote-828 обеспечивает высокое их содержание в частицах и капсулах [18], концентрации аминного отвердителя и

эпоксидного олигомера составляли около 30-50 г/л и 50-60 г/л соответственно (Таблица 1).

На первой стадии рассматривали частицы карбоната кальция без полиэлектролитных слоев, содержащие только Этал-45 и Epikote-828, адсорбированные в различном порядке (образцы I и II). Методом спектрофотометрии установлено, что содержание Этал-45 и Epikote-828 на частицах составляет примерно 20-30% и 40-50 % соответственно (от массы всей композиции) и не зависит от очередности адсорбции. Содержание Этал-45 и Epikote-828 от концентрации исходных растворов – около 30-40% и 40-60 % соответственно (Таблица 1). Массовое соотношение олигомер: отвердитель в обоих случаях близко к 2:1.

В ИК-спектрах частиц (I и II) отсутствуют пики, соответствующие эпоксидной (912, 970 см^{-1}) и аминным группам (3262, 3220 см^{-1}); вместе с тем, появляется широкий пик с максимумом около 3350 см^{-1} (ОН-группа), что может указывать на химическое взаимодействие Этал-45 и Epikote-828 и появление трехмерных полимерных структур [23]. Также имеются полосы поглощения, соответствующие продукту реакции отверждения эпоксидиановых смол (2930 и 2868 см^{-1}) [24].

Далее, на второй стадии получали полиэлектролитные микрокапсулы, изменяя порядок адсорбции Этал-45 и Epikote-828 относительно полиэлектролитных слоев и друг друга. Формирование очередного слоя ПАА или ПСС вызывало изменение знака и абсолютной величины дзета-потенциала частиц. Методом спектрофотометрии установлено, что содержание эпоксидного олигомера во всех образцах микрокапсул (III-VIII) примерно одинаково и составляет около 50-60 % от массы всей композиции (и 40-60% от концентрации исходного раствора) и не зависит от очередности адсорбции полиэлектролитных слоев и отвердителя (Таблица 1). Вероятно, молекулы Epikote-828 способны проникать как в поры частиц карбоната кальция, так и в полиэлектролитную оболочку.

Введение Этал-45 в капсулы после слоев и олигомера (образцы IV, VI) приводило к невысокому его содержанию (примерно 20% от массы композиции и от концентрации исходного раствора), массовое соотношение олигомер: отвердитель близко к 3:1. В других образцах (III, V) содержание отвердителя составляло порядка 30% и 30-40% (от массы всей композиции и от концентрации исходного раствора соответственно). VII, VIII отмечены более высоким содержанием Этал-45 (как от массы композиции, так и от концентрации исходного раствора), что может быть вызвано тем, что VII и VIII не промывали после адсорбции Этал-45 и Epikote-828. При этом в образцах III, V, VII, VIII массовое соотношение олигомер: отвердитель – 2:1. Найденные массовые соотношения (2:1 или 3:1) соответствуют примерным стехиометрическим соотношениям данного олигомера и отвердителя [25].

Таблица 1. Содержание эпоксидного олигомера и отвердителя на частицах карбоната кальция и в полиэлектролитных микрокапсулах на их основе (без учета массы полиэлектролитов).

Образец	Концентрации исходных растворов, г/л		Очередность адсорбции	Содержание Этал-45, масс. %		Содержание Epikote-828, масс. %	
	Этал-45	Epikote-828		От концентрации исходного раствора	От массы капсул (частиц)	От концентрации исходного раствора	От массы капсул (частиц)
I	50	59	Этал-45, Epikote-828	40	27	62	50
II	50	62	Epikote-828, Этал-45	25	22	44	48
III	50	59	Этал-45, слой, Epikote-828	25	26	42	51
IV	50	59	Epikote-828, слой, Этал-45	18	17	53	61
V	50	59	Слой, Этал-45, Epikote-828	35	29	52	52
VI	50	59	Слой, Epikote-828, Этал-45	21	20	53	59
VII	44	57	Этал-45, Epikote-828, слой	50	35	52	47
VIII	44	57	Epikote-828, Этал-45, слой	46	34	47	46

В ИК-спектрах всех полиэлектролитных микрокапсул наблюдаются полосы колебаний двойной связи S=O (1128, 1188 см⁻¹) сульфогрупп ПСС, а также полосы симметричных валентных колебаний протонированных и непротонированных первичных аминогрупп ПАА (максимумы при 2900 и 3400 см⁻¹ соответственно), что также свидетельствует об успешной адсорбции полиэлектролитов. Полосы аминогрупп ПАА перекрываются с широким пиком, соответствующим ОН-группе; во всех спектрах микрокапсул отсутствуют полосы колебаний эпоксидной группы (912, 970 см⁻¹) и аминогрупп отвердителя (3262, 3220 см⁻¹), что позволяет сделать выводы о высокой степени превращения Этал-45 и Epikote-828. Кроме того, в ИК-спектрах III-VIII можно выделить пики, отвечающие продукту реакции отверждения эпоксидиановых смол (2930 и 2868 см⁻¹) [24].

Вместе с тем, в ИК-спектрах образцов (IV, VI, VIII), в которые сначала вводили Epikote-828 (а затем – Этал-45), имеются пики первичных аминогрупп отвердителя, что свидетельствует о наличии непрореагировавшего Этал-45. Данное наблюдение можно объяснить следующим образом. Для IV отверждение олигомера начинается в процессе формирования полиэлектролитной оболочки, под действием непротонированных групп ПАА. В то же время, слой ПАА и ПСС препятствуют проникновению молекул отвердителя и, таким образом, затрудняют их контакт с молекулами Epikote-828. В случае VI отверждение Epikote-828 происходит в процессе его адсорбции также под действием аминогрупп ПАА. Кроме того, дополнительные полимерные структуры

препятствуют проникновению Этал-45 в полиэлектролитные слои и частицы, что обуславливает его невысокое содержание в образцах IV и VI.

Введение в полимерные системы эпоксидных олигомеров в сочетании с аминными отвердителями является широко используемым подходом, позволяющим создавать композиции с улучшенными механическими свойствами [25]. В настоящей работе продемонстрирована пригодность данного метода и для модификации полиэлектролитных микрокапсул, которые также представляют собой комплексные полимерные системы.

Заключение

Проведенные эксперименты показывают, что полиэлектролитные микрокапсулы на основе пористых частиц карбоната кальция могут быть успешно модифицированы эпоксидными олигомерами и аминными отвердителями независимо от очередности адсорбции олигомера, отвердителя и формирования полиэлектролитной оболочки. Получены полиэлектролитные микрокапсулы, содержащие аминный отвердителя Этал-45 и эпоксидный олигомер Epikote-828. При этом отвердитель реагирует с эпоксидным олигомером, за счет чего появляются дополнительные полимерные структуры; вероятно, в процессе отверждения участвуют также первичные непротонированные группы полиаллиламин гидрохлорида. Наиболее оптимальными являются такие способы формирования микрокапсул, при которых отвердитель вводят до эпоксидного олигомера, так

как только в таких случаях достигается наибольшая степень превращения Этал-45.

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

Список литературы

1. Radtchenko I.L. et al. Incorporation of macromolecules into polyelectrolyte micro- and nanocapsules via surface controlled precipitation on colloidal particles // *Colloids Surf. A.* – 2002. – Vol. 202. – P. 127-133.
2. Caruso F. et al. Enzyme Encapsulation in Layer-by-Layer Engineered Polymer Multilayer Capsules // *Langmuir.* – 2000. – Vol. 16. – P. 1485-1488.
3. Lvov Y. et al. Urease Encapsulation in Nanoorganized Microshells // *Nano Lett.* – 2001. – Vol. 1. – P. 125-128.
4. Gao C.Y. et al. Spontaneous deposition of horseradish peroxidase into polyelectrolyte multilayer capsules to improve its activity and stability // *Chem. Commun.* 2002. – Vol. 17. – P. 1928-1929.
5. Shchukin D.G. et al. Nanoassembly of Biodegradable Microcapsules for DNA Encasing // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 3374-3375.
6. Balabushevitch N.G. et al. Encapsulation of proteins by layer-by-layer adsorption of polyelectrolytes onto protein aggregates: Factors regulating the protein release // *Biotechn. Bioeng.* – 2001. – Vol. 76. – P. 207-213.
7. Qiu X.P. et al. Studies on the Drug Release Properties of Polysaccharide Multilayers Encapsulated Ibuprofen Microparticles // *Langmuir.* – 2001. – Vol. 17. – P. 5375-380.
8. Марченко И.В. и др. Воздействие лазерного излучения на полиэлектролитные микрокапсулы, модифицированные флуоресцеином изотиоцианатом // *Бутлеровские сообщ.* – 2013. – Т. 35. – № 9. – С. 116-120.
9. Букреева Т.В. и др. Модификация ядер и оболочек полиэлектролитных микрокапсул флуоресцентными красителями // *Изв. Уфим. научн. Центра РАН.* – 2014. – № 3. – С. 76-78.
10. Lourenco J.M.C. et al. Counterions in Poly(allylamine hydrochloride) and Poly(styrene sulfonate) Layer-by-Layer Films // *Langmuir.* – 2004. Vol. 20. – P. 8103-8109.
11. Schuler C. et al. Decomposable Hollow Biopolymer-Based Capsules // *Biomacromolecules.* – 2001. Vol. 2. – P. 921-926.
12. Sukhorukov G.B. et al. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds // *J. Mater. Chem.* – 2004. Vol. 14. – P. 2073-2081.
13. Volodkin D.V. et al. Protein Encapsulation via Porous CaCO₃ Microparticles Templating // *Biomacromolecules.* – 2004. Vol. 5. – P. 1962-1972.
14. Duan L. et al. Hemoglobin protein hollow shells fabricated through covalent layer-by-layer technique // *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 2007. – Vol. 354(2). – P. 357-362.
15. Qi W. et al. Glucose-Sensitive Microcapsules from Glutaraldehyde Cross-Linked Hemoglobin and Glucose Oxidase // *Biomacromolecules.* – 2009. – Vol. 10(5). – P. 1212-1216.
16. Tong W. et al. Multilayer microcapsules with tailored structures for bio-related applications // *J. Mater. Chem.* – 2008. – Vol. 18. – P. 3799-3812.
17. Колесникова Т.А. и др. Характеристика чувствительных к ультразвуковому воздействию нанокompозитных микрокапсул методом атомно-силовой микроскопии // *Российские нанотехнологии.* – 2008. – Т. 3. – № 9-10. – С. 74-83.
18. Ванцян М.А. и др. Пористые частицы карбоната кальция и микрокапсулы на их основе, модифицированные эпоксидным олигомером // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2021. – Т. 35. – № 7 (242). – С. 13-15.
19. Осипчик В.С. и др. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.* – 2014. Т. 57. – № 3. – С. 19-22.
20. Wang Y. et al. Nanoporous colloids: building blocks for a new generation of structured materials // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 6451-6464.
21. Volodkin D.V. et al. Pure protein microspheres by calcium carbonate templating // *Angew. Chem.* – 2010. – Vol. 122. – P. 9444-9447.
22. Volodkin D.V. et al. Matrix Polyelectrolyte Microcapsules: New System for Macromolecule Encapsulation // *Langmuir.* – 2004. – Vol. 20. – P. 3398-3406.
23. Чурсова Л.В. и др. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: Профессия, 2020. – 576 с.
24. Нгуен Ле Хоанг. Разработка эпоксикремнийорганических материалов с улучшенными теплостойкостью и прочностными характеристиками. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. – 193 с.
25. Братасюк Н.А. и др. Кинетика отверждения эпоксиуретановых композиций аминными отвердителями различной природы // *Журнал прикладной химии.* – 2020. Т. 93. – № 10. – С. 1432-1445.

УДК 615.45; 615.012.1; 615.032

Вихляева В.А., Кордюкова А.П., Блинкова А.А., Серегина Т.С., Дятлов В.А.

Динамика выделения модельного физиологически активного вещества из полиэтил-2-цианоакрилатных нанокапсул

Вихляева Виктория Анатольевна – студент группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс; vikava69v@gmail.com.

Кордюкова Анна Павловна – студент группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс;

Блинкова Анна Андреевна – студент группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс;

Серегина Татьяна Сергеевна – аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

Изучена зависимость динамики выделения от содержания модельного физиологически активного соединения – флуоресцеина и состава бислоевой внешней стенки полиэтил-2-цианоакрилатных нанокапсул. Методом динамического рассеивания света изучено влияние условий получения и состава бислоевой стенки капсул на их размер и потенциал поверхности скольжения.

Ключевые слова: нанокапсулы, полиэтил-2-цианоакрилат, нанокапсулы из поли-2-этилцианоакрилата, доставка лекарственных веществ, динамическое светорассеяние.

Poly-2-ethyl cyanoacrylate nanoparticles as carriers for intracellular drug delivery

Vikhlyayeva V.A., Kordukova A.P., Blinkova A.A., Seryogina T.S., Dyatlov V.A.

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

The dependence of the release dynamics on the content of a model physiologically active compound – fluorescein and the composition of the bilayer outer wall of polyethylene-2-cyanoacrylate nanocapsules has been studied. The influence of the conditions for obtaining and composition of the bilayer wall of capsules on their size and the potential of the sliding surface has been studied by the method of dynamic light scattering.

Keywords: nanocapsules, polyethylene-2-cyanoacrylate, poly-2-ethyl cyanoacrylate nanocapsules, drug delivery, dynamic light scattering.

Введение

В настоящее время одним из важных направлений в фармакологии является внутриклеточная доставка полинуклеотидов и других лекарственных веществ, которые обладают низкой устойчивостью и легко разлагаются при проникновении через клеточную мембрану. На данный момент известно три основных механизма проникновения лекарств через мембрану внутрь клетки. Мицеллы диаметром 20-50 нм способны проникать через плазмолемму, используя механизм слияния жидкой фосфолипидной мембраны с монослоем поверхностно активного вещества мицеллы. С одной стороны, это позволяет избежать попадания лекарства в фагосомы с последующим разложением при контакте с лизосомальными ферментами, однако требует жидкого состояния мембраны мицеллы, что вызывает неизбежный обмен содержимым между мицеллой, использованной в качестве транспортного средства, и окружающей средой. Это не вызывает больших проблем в случае работы с культурами клеток, но такие транспортные системы нельзя использовать внутри живого организма в терапевтических целях. Если же размер нанокапсул составляет 200 нм и больше, то они проникают внутрь клетки по механизмам фаго- и пиноцитоза с образованием фагосом и последующей атакой лизосомальными ферментами и расщеплением капсулы вместе с его содержимым. Многослойные носители размером около 100 нм способны проникать внутрь клетки по механизму слияния поверхностной мембраны с плазмолеммой, сопровождающееся инъекцией содержимого наноносителя внутрь клетки.

При этом процессы фаго- и пиноцитоза не участвуют в акте доставке лекарственного вещества (ЛВ).

Таким образом, для успешной внутриклеточной доставки ЛВ или ДНК необходимы наночастицы размером около 100 нм с внешней стенкой, схожей по строению с мембраной клетки, а также они должны иметь внутреннюю твердую стенку, исключающую возможность обмена содержимым наночастиц между собой и окружающей средой [1].

В настоящей работе исследована возможность инкапсулирования ЛВ или ДНК в двухслойные полиэтил-2-цианоакрилатные нанокапсулы и изучено выделение из них модельного лекарственного вещества – флуоресцеина. Нанокапсулы синтезировали в двухфазной несмешиваемой системе, которая состоит из дисперсионной и дискретной фаз водных растворов различных полимеров. Материалом твердой стенки послужил полиэтил-2-цианоакрилат, а для получения внешней оболочки, схожей по строению с мембраной клетки, был использован фосфатидилхолин, структурированный холестерином.

Экспериментальная часть

Синтез двухслойных полиэтил-2-цианоакрилатных нанокапсул проводили с использованием двухфазных водных систем, содержащих дискретную фазу – водный раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-3000 и непрерывную фазу – раствор декстрана реополиглокин $M_w=35 \pm 5$ кДа. Полимеризацию этил-2-цианоакрилата проводили на границе раздела фаз двухфазной полимерной водной системы в условиях непрерывного диспергирования ультразвуковым дезинтегратором с частотой 22 кГц, мощностью 600 Вт с непрерывным охлаждением

реактора проточной водой. Вторым методом синтеза без использования ультразвукового дезинтегратора являлось непрерывное перемешивание на высокоскоростной магнитной мешалке в аналогичных условиях. Размер полученных капсул был примерно одинаков, что позволяет получать системы доставки в «падающих» условиях, позволяющих избежать превращение лекарственных веществ, вызванных применением высокоинтенсивных ультразвуковых воздействий. Второй жидкий слой на поверхности капсул формировали после получения твердой капсулы обработкой суспензии водным раствором фосфатидилхолина с последующей фиксацией слоя спиртовым раствором холестерина. Использование такого способа позволяет получать двухслойные капсулы с фиксированным внешним полужидким мономолекулярным слоем, сходным по составу с бислойной клеточной мембраной. Толщина второго слоя незначительно влияет на общий размер капсул, который остается в пределах 100-110 нм, достаточных для обеспечения проникновения капсул через плазмолемму по механизму слияния мембран. Модельное физиологически активное вещество – флуоресцеин включали внутрь капсул до стадии полимеризации путем его растворения в дискретной фазе двухфазной полимеризационной среды. Выход флуоресцеина из капсул измеряли по возрастанию оптической плотности методом, использованном в стандартизованных системах TDS (Tablet Dissolution system), предназначенных для изучения фармакокинетики лекарственных средств из твердых лекарственных форм. В настоящей работе использовали широкопористые полупроницаемые целлюлозные мембраны с пределом пропускания 10 кДа.

Исследованы капсулы, синтезированные на магнитной мешалке, как однослойные (без слоя фосфолипида), так и двухслойные с различным количеством фосфатидилхолина и холестерина. Методом DLS изучены размеры и дзета-потенциал, который напрямую влияет на их способность проникать в клетки. Для того, чтобы проникнуть в клетку по механизму слияния мембран, частицы должны нести слабо отрицательный или слабopоложительный электрический заряд. Однослойные и двухслойные капсулы имеют слабopоложительные заряды 0,95 мВ, 0,65 мВ и 0,14 мВ, причем с увеличением количества



Рис.1. Размер однослойных нанокapsул.

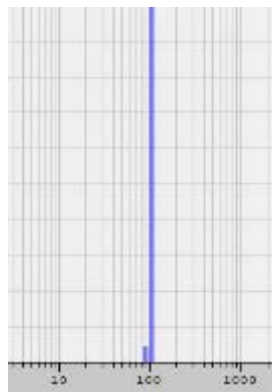


Рис.2. Размер двухслойных нанокapsул с маленьким количеством фосфолипида.

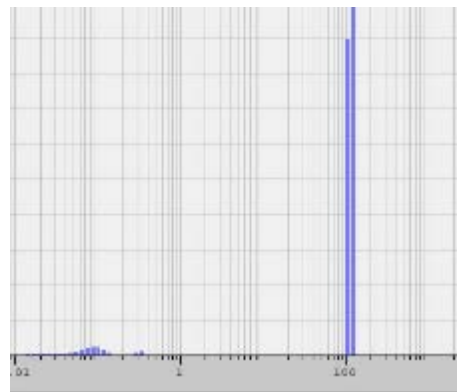


Рис.3. Размер двухслойных нанокapsул со средним количеством фосфолипида.

фосфолипида значение потенциала скольжения поверхности уменьшается и стремится к нулю.

Все синтезированные нанокapsулы, имеющие бислойные мембраны, содержащие фосфатидилхолин, отвержденный холестерином, имеют заряд плоскости скольжения близкий к нейтральному. Устойчивость суспензии обеспечивается малым размером капсул, который находится в пределах 90-110 нм с весьма узких распределений по размерам (Рис.1-3). Для обеспечения достоверности полученных результатов дзета-потенциала производили в трех повторениях. Лиофилизация образцов с последующим ресуспендированием на ультразвуковом дезинтеграторе приводит к разрушению бислойных капсул с последующим изменением дзета-потенциала и его смещением в отрицательную область до значения 6,47 мВ, однако, даже это значение остается приемлемым для биологического использования носителей и не должно приводить к кластрированию белков на поверхности плазмолеммы.

Измерение размеров, полученных бислойных капсул, проводили методом DLS. Разработанные способы синтеза позволяют получать капсулы желаемого размера около 100 нм с узким распределением носителей по размерам. В случае образца, содержащего избыток фосфатидилхолина, в суспензии присутствуют мицеллы этого фосфолипида 0,08 нм, однако их содержание незначительно.

Выделение флуоресцеина из нанокapsул производили в условиях, приближенных к физиологическим с точки зрения состава среды. Использовали раствор Рингера, в который вместо хлорида натрия был добавлен азид натрия (0,9%). Такой прием позволяет поддерживать раствор стерильным в течение длительного времени. Эксперимент проводили при двух температурах: 22 °С и пониженной температуре 4 °С. Это позволяет в дальнейшем рассчитать параметры, влияющие на фармакодинамику модельного физиологически активного вещества. Концентрация флуоресцеина в воде определялась методом УФ-спектроскопии. В течение 15 дней снимались УФ-спектры и регистрировалась величина поглощения при длине волны 488 нм. Концентрация частиц была рассчитана по закону светопоглощения Ламберта-Бугера-Бееера (Рис.4-7).

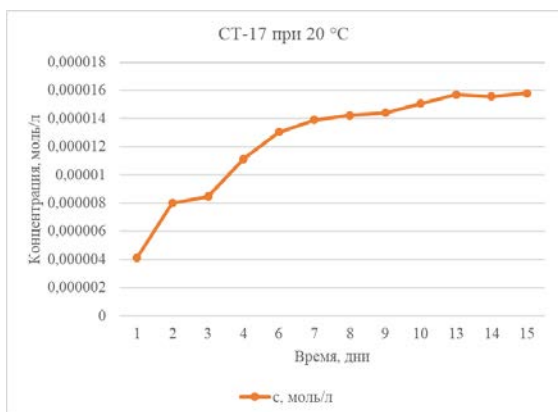


Рис. 4. Динамика выделения флуоресцеина из частиц СТ-17 при температуре 20 °C.

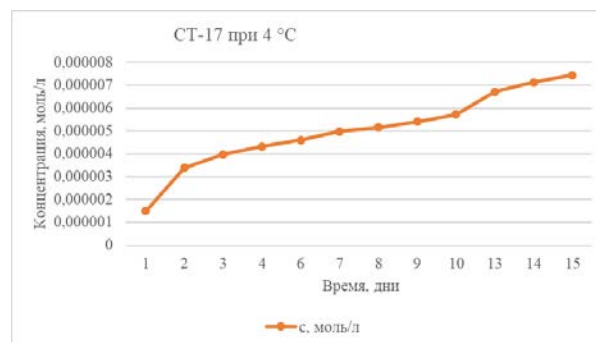


Рис. 5. Динамика выделения флуоресцеина из частиц СТ-17 при температуре 4 °C.

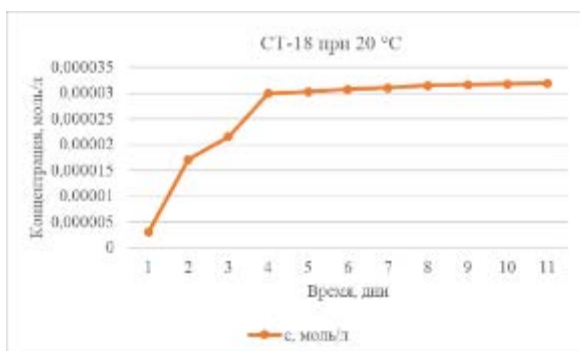


Рис. 6. Динамика выделения флуоресцеина из частиц СТ-18 при температуре 20 °C.

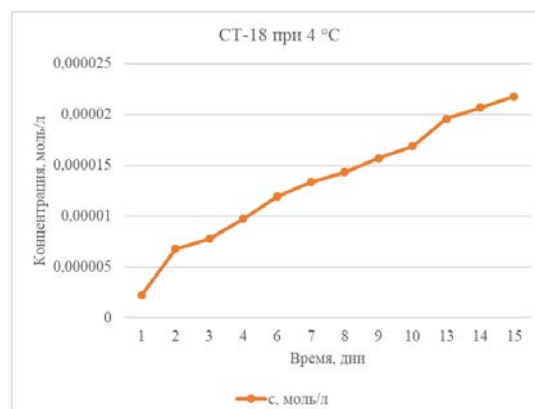


Рис. 7. Динамика выделения флуоресцеина из частиц СТ-18 при температуре 4 °C.

Оказалось, что проницаемость мембраны является избыточной и не оказывает существенного влияния на выделение флуоресцеина. Скорость выделения из капсул, имеющих бислойную мембрану, несколько ниже по сравнению с обычными бислойными капсулами, содержащими меньшее количество фосфолипида. Понижение температуры резко снижает скорость выделения, что является косвенным свидетельством диффузионного характера процесса. Изменение состава мембраны позволяет регулировать скорость выделения в интервале выхода половины лекарства в течение 4-8 суток. Столь незначительное изменение связано с монослойным (мономолекулярным) характером фосфолипидной жидкой части стенки, что не позволяет существенно наращивать ее толщину.

Таким образом, введение второго слоя может влиять только на скорость проникновения капсул в клетку, но не оказывает существенного влияния на динамику выделения физиологически активного вещества из носителя в тканевую жидкость до проникновения капсулы в целевой орган.

Заключение

Разработаны методы получения бислойных полиэтил-2-цианоакрилатных нанокapsул целевого размера 100 нм для использования в качестве систем

внутриклеточной доставки лекарственных средств. Полученные капсулы имеют твердую стенку из полиэтил-2-цианоакрилата и жидкую фосфолипидную поверхностную мембрану, стабилизированную холестерином.

Изменение состава мембраны не оказывает существенного влияния на заряд плоскости скольжения капсул, который остаётся в пределах целевого интервала, необходимого для эффективного взаимодействия с мембраной живой клетки.

Изменение состава бислойной мембраны не оказывает существенного воздействия на динамику выделения модельного физиологически активного вещества – флуоресцеина, что позволяет сделать вывод о том, что физиологически активное вещество не будет выделяться в межклеточную жидкость и его выделение начнется только после проникновения в клетку.

Список литературы

1. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution / I. R. Rustamov, V. A. Dyatlov, T. A. Grebeneva et al. // Journal of Materials Chemistry B. – 2014. – Vol. 2. – no. 27. – P. 4310.

УДК 544.777, 544.7-022.532

Власова В.А., Курская Е.А., Подорожко Е.А.

Особенности диффузии стабилизированных наночастиц серебра из смешанных криогелей агара и ПВС в физиологический растворВласова Василиса Анатольевна - магистрант 1 курса кафедры биоматериалов;
vasilisa.vlasova.01@mail.ru.ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.Курская Елена Анатольевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории полимерных материалов;
Подорожко Елена Анатольевна – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров;
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН»,
Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.*В статье рассматриваются условия повышения устойчивости стабилизированных макромолекулами сополимером этилена и малеиновой кислоты наночастиц серебра к деструктивному действию хлористого натрия и низких концентраций перекиси водорода при диффузии из смешанных криогелей ПВС и агара в аэробный физиологический раствор (154 мМ). Повышение устойчивости стабилизированных наночастиц серебра достигается за счет комплексообразования макромолекул сополимера-стабилизатора с низкомолекулярными биогенными аминами.**Ключевые слова: наночастицы серебра, биогенные амины, физиологический раствор, композитные смешанные криогели полимеров.***Features of diffusion of stabilized silver nanoparticles from mixed cryogels of agar and PVA into saline solution**Vlasova V.A.¹, Kurskaya E.A.², Podorozko E.A.²¹ D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*The article considers the conditions for increasing the stability of silver nanoparticles stabilized by ethylene and maleic acid copolymer macromolecules to the destructive action of sodium chloride and low concentrations of hydrogen peroxide during diffusion from mixed cryogels of PVA and agar into an aerobic physiological solution (154 mM). An increase in the stability of stabilized silver nanoparticles is achieved due to the complexation of macromolecules of a copolymer stabilizer with low-molecular biogenic amines.**Keywords: silver nanoparticles, biogenic amines, saline solution, composite mixed polymer cryogels.***Введение**

Криогели – макропористые гели, сформированные способом замораживания, выдерживания в замороженном состоянии и оттаивания растворов полимеров с верхней критической температурой растворения с концентрациями выше или равной критической концентрации гелеобразования. Известны разнообразные области применения криогелей и наполненных наночастицами серебра криогелей в биомедицинских областях [1-3]. Наночастицы серебра, благодаря своим свойствам, представляют большой интерес для биомедицинских и фармацевтических целей, они обладают бактерицидным действием, исключительными оптическими и электрическими свойствами, а также имеют несомненное преимущество перед классическими антибиотиками, так как по отношению к ним у бактерий не вырабатывается резистентность. Для успешного использования наполненных криогелей необходимо регулировать их морфологию и физико-химические свойства, а также стабильность наночастиц в условиях эксплуатации [4,5]. Например, наночастицы серебра, применяемые в биомедицинских областях в качестве бактерицидных перевязочных средств [6], должны

быть достаточно устойчивыми в аэробных физиологических растворах (0.9% или 154мМ NaCl).

В данной работе были использованы наночастицы серебра (d 10-20 нм), стабилизированные в воде дифильными макромолекулами этилена и малеиновой кислоты (AgEM). Наночастицы получали путем восстановления катионов серебра в составе эквимольных электростатических комплексов с макромолекулами сополимера (EM) по методике [7]. Эти частицы были устойчивы от процессов агрегации в слабокислой, нейтральной и щелочной средах при температуре от 0 до 100°C вследствие электростатической стабилизации за счет ионизированных карбоксильных групп остатков двухосновной малеиновой кислоты. Однако в растворе NaCl снижался защитный электростатический потенциал наночастиц. При этом наблюдались процессы их агрегации и окисления молекулами растворенного в воде кислорода воздуха с образованием осадков хлорида и оксида серебра [8].

Экспериментальная часть

Для увеличения устойчивости наночастиц AgEM в аэробном физиологическом растворе были использованы низкомолекулярные биогенные амины, способные образовывать с макромолекулами

стабилизатора EM электростатические комплексы, а также обладающие восстановительными свойствами.

На рисунке 1 приведены кинетические кривые изменения спектров поглощения наночастиц серебра AgEM в 3 мл растворов перекиси водорода, хлористого натрия, а также хлористого натрия с

добавлением перекиси водорода. Результаты представлены в виде отношения величины поглощения наночастиц в определенный момент времени по отношению к начальной величине поглощения (%).

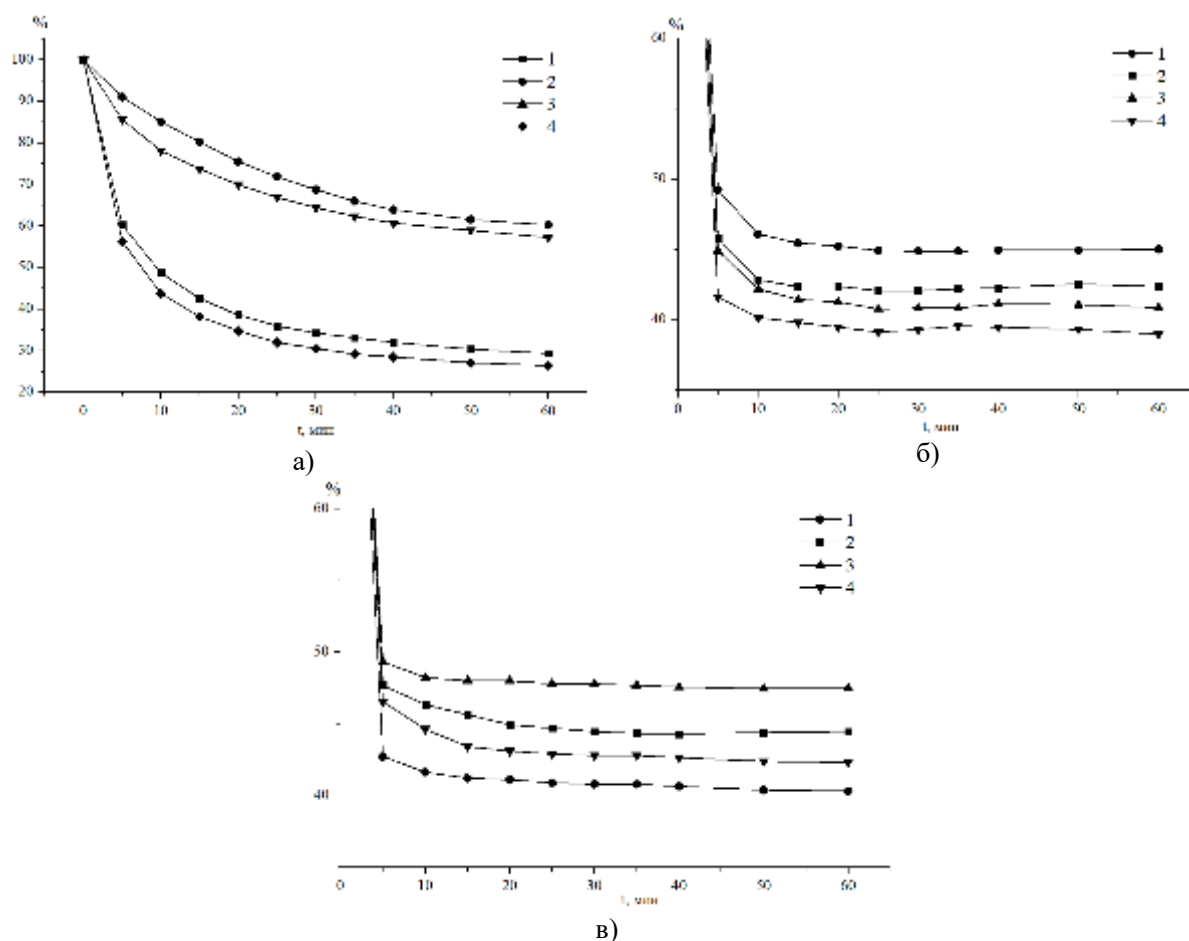


Рис. 1. Кинетика изменения величины поглощения наночастиц серебра AgEM (1мкмоль) в различных водных растворах(3 мл) в присутствии и отсутствии аминов; выражено по отношению к величине исходного поглощения наночастиц в воде (%): а) влияние на наночастицы серебра H₂O₂ (1 мкмоль), б) влияние на наночастицы NaCl (154 мМ/мл), в) совместное влияние NaCl и H₂O₂ в присутствии аминов : 1 – холина (1мкмоль), 2 – эфира лизина (0.5 мкмоль), 3 – суммы аминов 0,05 мкмоль эфира лизина + 0,05 мкмоль холина, 4 – наночастицы серебра без аминов.

Из приведенных данных следует, что первичный амин этиловый эфир лизина лучше защищает наночастицы AgEM от окислительного действия перекиси водорода (а), а четвертичный амин холин - от агрегации под действием соли (б). Поэтому для увеличения устойчивости наночастиц в аэробном физиологическом растворе была использована смесь холина и эфира лизина, способных к образованию нековалентных комплексов с макромолекулами сополимера этилена и малеиновой кислоты на поверхности наночастиц (без полной нейтрализации отрицательного заряда карбоксилатных групп с целью сохранения электростатического барьера отталкивания между частицами, препятствующего коагуляции частиц). При этом ослаблялось действие ионной силы физиологического раствора, а также возникал дополнительный защитный стерический барьер вокруг наночастиц (рисунок 2).

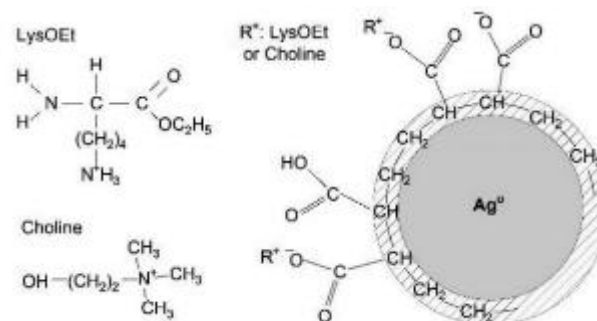


Рис. 2. Схема повышения устойчивости наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами дифильного сополимера этилена и малеиновой кислоты, путем комплексообразования с низкомолекулярными биогенными аминами холином и этиловым эфиром лизина в нейтральной среде.

Макропористый криогель, наполненный стабилизированными наночастицами серебра, был приготовлен на основе смеси 6% поливинилового спирта и 0.5% агара. Известно, что при хранении гидрогелей агара наблюдается значительный синерезис – самопроизвольное отделение части воды. Это связано со сравнительно высоким значением параметра Флори-Хаггинса, характеризующим низкую гидрофильность, растворимость в воде и влагоудерживающую способность макромолекул агара ($\chi = 0.82$) [9]. В то же время макромолекулы с более высокой гидрофильностью, например, макромолекулы поливинилового спирта, имеют индекс $\chi = 0.49$ [10]. Значение $\chi = 0.5$ характерно для макромолекул в θ -растворителе [11]. Комбинация данных полимеров, обладающих различной гидрофильностью, при концентрациях, выше критической концентрации гелеобразования, позволяет получать упругие макропористые криогели без синерезиса как на стадии их оттаивания при формировании, так и при дальнейшем хранении.

Из микрофотографии, полученной методом сканирующей электронной микроскопии для смешанного криогеля 6% поливинилового спирта - 0.5% агара (рис. 3), видно, что максимальный размер пор достигает 1 микрометра. Смешанный криогель, наполненный наночастицами серебра, был получен при совместном прогревании растворов полимеров при 90°C в течение 20 минут. Затем к раствору добавляли коллоидный раствор наночастиц серебра с аминами или без них с дальнейшим быстрым замораживанием ($T = -13 \pm 2^\circ\text{C}$ 18 часов) и последующим медленным оттаиванием ($T = +10^\circ\text{C}$) [12]. Скол высушенных препаратов [13] криогелей 6% ПВС-0.5% агара был осуществлен в поперечном направлении, перпендикулярном основному направлению роста кристаллов льда.

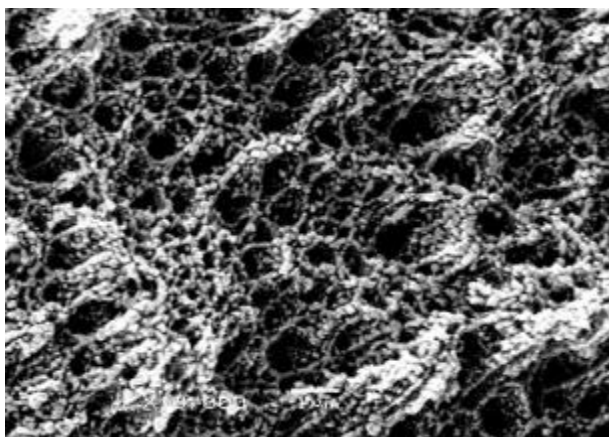


Рис. 3. Микрофотография сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) – поперечные сколы ($\times 10000$ раз) смешанного криогеля 6%ПВС-0.5% агара, полученного при прогревании смеси растворов полимеров при температуре смешения 90°C с дальнейшим быстрым замораживанием и медленным оттаиванием сформированных криогелей.

Результаты диффузии в течение 7 суток наночастиц серебра из криогелей 6% ПВС и 0.5% агара с аминами и без аминов в воду и раствор хлористого натрия с добавлением перекиси водорода представлены на рисунке 4.

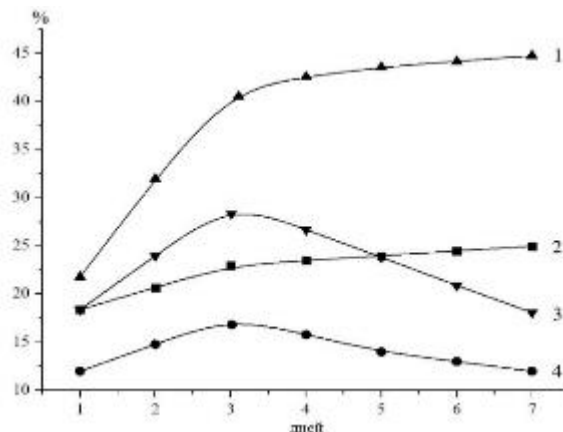


Рис. 4. Изменение во времени величины поглощения наночастиц серебра AgEM (1.5 мкмоль), перешедших в водную фазу (4 мл) из смешанных криогелей 6%ПВС-0.5% агара: 1 – диффузия наночастиц в комплексе с аминами (0,05 мкмоль эфира лизина + 0,05 мкмоль холина) в воду, 2 – диффузия наночастиц без аминов в воду, 3 – диффузия наночастиц в комплексе с аминами (0,05 мкмоль эфира лизина + 0,05 мкмоль холина) в физиологический раствор и H_2O_2 (1.5 мкмоль), 4 – диффузия наночастиц без аминов в физиологический раствор и H_2O_2 . Результаты представлены в виде % отношения к величине максимально возможного выхода наночастиц в воду в отсутствие низкомолекулярных добавок.

При образовании комплексов между молекулами аминов и макромолекулами полимера-стабилизатора на поверхности наночастиц серебра приблизительно вдвое увеличивается стабильность наночастиц при диффузии из смешанных криогелей поливинилового спирта и агара в аэробный физиологический раствор (кривые 3 и 4).

Заключение

Из полученных данных можно сделать следующие выводы:

- для дополнительной устойчивости в аэробном физиологическом растворе наночастиц серебра, стабилизированных макромолекулами сополимера этилена и малеиновой кислоты, могут использоваться низкомолекулярные биогенные амины; при этом более эффективно увеличивают устойчивость к действию ионной силы NaCl молекулы четвертичного амина холина, а к окислительному действию перекиси водорода – молекулы первичного амина этилового эфира лизина;

- комплексная защита наночастиц серебра аминами обоих типов дает возможность использовать их в составе наполненных макропористых смешанных криогелей поливинилового спирта и агара для пролонгированной диффузии наночастиц в

аэробный физиологический раствор с частичным сохранением исходных оптических свойств, характеризующих размеры частиц [14, 15], в течение 7 суток наблюдения.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН) в лаборатории полимерных материалов в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации

Список литературы

1. Biomedical Applications of Polymeric Materials and Composites / Ed. by R. Francis and S. Kumar. Weinheim: Wiley-VCH, 2017. 403 p.
2. Hydrogels in Medicine and Pharmacy. V. 1. Fundamentals / Ed. by N.A. Peppas. New York: CRC Press, 2019. 192 p.
3. Sondi I, Salopek-Sondi B. Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria // J Colloid Interface Sci. 2004. Vol. 275 no. 1. P. 177-182.
4. Polymeric Cryogels Macroporous Gels with Remarkable Properties / Ed. by Oguz Okay. New York: Springer, 2014. 329 p.
5. Stauffer Sh. R., Peppas N.A. Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing // Polymer. 1992. Vol. 33. № 18. P. 3932-3936.
6. Baron R.I., Culica M.E., Biliuta G., Bercea M., Gherman S., Zavastin D., Ochiuz L., Avadanei M., Coseri S. Physical Hydrogels of Oxidized Polysaccharides and Poly(Vinyl Alcohol) for Wound Dressing Applications // Materials. 2019. Vol. 12. P.1569-1584.
7. N. Samoilova, E. Kurskaya, M. Krayukhina, A. Askadsky, I. Yamskov. Copolymers of Maleic Acid and Their Amphiphilic Derivatives as Stabilizers of Silver Nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. P. 3395-3403.
8. Levard C., Mitra S., Yang T., Jew A. D., Badireddy A. R., Lowry G. V., Brown G. E. Effect of Chloride on the Dissolution Rate of Silver Nanoparticles and Toxicity to E. coli // J. Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47. P. 5738-5745.
9. Сафронов А. П., Адамова Л. В., Курляндская Г. В. Параметры Флори-Хаггинса для гуара, ксантана, агарозы и желатина в водных растворах // ВМС. серия А. 2019. Т. 61. С. 33-43.
10. Peppas N. A., Merrill E. W. Determination of interaction parameter χ for poly(vinyl alcohol) and water in gels crosslinked from solutions // J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1976. Vol. 14, no. 2. P. 459-464.
11. Guenet J.M. The role of polymer-solvent compounds in thermoreversible gelation // Macromol. Symp. 1997. Vol. 114. P. 97-108.
12. Курская Е.А., Подорожко Е.А., Афанасьев Е.С., Кононова Е.Г., Аскадский А. А. Некоторые тенденции криотропного гелеобразования полуразбавленных водных растворов поливинилового спирта с различной термической предысторией // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2022. Т. 64. № 1. С. 1-21.
13. Podorozhko E.A., Lunev I.A., Ryabev A.N., Kil' deeva N.R., Lozinsky V.I. A Study of Cryostructuring of a Polymer System. 39. Poly(vinyl alcohol) Composite Cryogels Filled with Chitosan Microparticles // Colloid J. 2015. V. 77. № 2. P.186-195.
14. Agnihotri S., Mukherji S., Mukherji S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. // The Royal Society of Chemistry. 2014. Vol. 4. P. 3974–3983.
15. Amirjani A., Firouzi F., Haghshenas D. F. Predicting the Size of Silver Nanoparticles from Their Optical Properties // Plasmonics. 2020. P. 1-6.

УДК 678.686.046:661.182.6

Воробьева Д.И., Орлов А.В., Шутов В.В., Горбунова И.Ю.

Влияние вязкости клеевой композиции и шероховатости поверхности склеиваемых изделий на глубину проникновения клея в микронеровности поверхности

Воробьева Дарья Игоревна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; dariav.1832@gmail.com.

Орлов Алексей Владимирович – аспирант 3 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Шутов Вячеслав Викторович – аспирант 2 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

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

В статье рассмотрено влияние вязкости при комнатной температуре клеевой композиции на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и дициандиамида на проникновение её в склеиваемые поверхности с разной шероховатостью.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, эпоксидные клеи, вязкость, шероховатость поверхности.

Influence of the viscosity of the adhesive composition and the surface roughness of the glued products on the depth of penetration of the adhesive into the surface microroughness.

Vorobyova D.I., Orlov A.V., Shutov V.V., Gorbunova I.Yu.

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

The article discusses the effect of viscosity at room temperature of an adhesive composition based on ED-20 epoxy resin and dicyandiamide on its penetration into glued surfaces with different roughness.

Key words: epoxy resins, epoxy adhesives, viscosity, surface roughness.

Введение

Полимерные композиты (ПКМ) – уникальные в своём роде материалы, повсеместно замещающие традиционные металл и дерево. Начавшие свою историю за 4 тысячи лет до нашей эры с египетских лодок, в настоящее время полимерные композиционные материалы затрагивают все сферы деятельности человека, например, авиа- и ракетостроение, продукция оборонной промышленности, автомобильный, железнодорожный и водный транспорт, строительство, спортивный инвентарь, медицина, «зелёная энергетика» - ветрогенераторы. Ввиду разнообразия полимерных матриц и армирующих наполнителей, возможно создание полимерных композиционных материалов практически для любых целей и условий эксплуатации. Зачастую, полимерные композиционные материалы требуют склейки между собой или к элементам конструкции. Например, панели пола пассажирских и грузовых отсеков в авиаиндустрии, электроизоляционные прокладки в местах креплений стингеров в крыле самолёта, крепление и изоляция плат электроприборов [1].

Термореактивные клеевые композиции условно можно разделить на двух- и однокомпонентные. Двухкомпонентные клеи поставляют в отдельных для смоляной и отверждающей частей таре. В готовом виде представляют собой низко- и средневязкие жидкости, способные отверждаться при комнатной температуре, а также хорошо смачивают поверхности склеиваемых изделий. Ввиду этого при работе с двухкомпонентными клеевыми системами редко прикладывают внешнее избыточное давление. Для достижения большей степени отверждения двухкомпонентные системы могут подвергать

постотверждению при температурах до 60 – 80 °С, реже 100 °С. Однокомпонентные клеи, в отличие от предыдущих, представляют собой высоковязкие или пластичные при комнатной температуре массы и применяются в основном в виде плёночных клеев, которые поставляются в рулон различной ширины и метража. Склеивание такие клеями проводят при повышенных (до 180 °С) температурах и избыточном давлении до 6 атм. Повышенная температура отверждения обусловлена наличием в составе плёночных клеев горячих отвердителей, а избыточное давление способствует лучшему затеканию клея в неровности поверхности [2].

Склеивание – метод получения неразъёмного соединения двух или более деталей при помощи адгезионного взаимодействия клея с подложкой с последующим отверждением клеевой прослойки. Через клеевую прослойку нагрузка передается от одного склеиваемого элемента другому [3]. Склеивание имеет следующие преимущества по сравнению с другими способами соединения деталей: возможность соединения разнородных материалов; сохранение исходных свойств склеиваемых материалов; герметичность клеевого шва; равномерное распределение нагрузок по площади клеевого шва; экономичность технологии. Основу клея составляет связующее, которое определяет главные свойства клеевого соединения. Наиболее широкое применение находят клеи на основе эпоксидных связующих (ЭС). Высокая клеящая способность эпоксидных клеев объясняется наличием в молекулах эпоксидных смол полярных функциональных групп – гидроксильной и эпоксидной [4-6].

Поверхность деталей, подлежащих склеиванию, имеет отклонения от идеальной геометрической формы. Зависимость свойств клеевых соединений от шероховатости склеиваемых тел подробно изучена [7-9]. Однако, в научной литературе недостаточно освещены исследования, посвященные влиянию начальной вязкости клея на глубину его проникновения между выступами поверхности склеиваемых деталей. Полнота смачивания поверхности и сила сцепления с ней клея зависят от размеров углублений на поверхности. По данным литературы клеи с большой вязкостью могут не полностью заполнять микронеровности подложки [4, 10]. В настоящей работе проведено исследование влияния вязкости клеевой композиции на глубину затекания в поверхность с различной шероховатостью.

Экспериментальная часть

Для исследования влияния вязкости клея на его затекание в микроуглубления поверхности была взята базовая клеевая композиция на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и дициандиамида. Смола и отвердитель были взяты исходя из стехиометрического соотношения. В химический стакан объемом 250 мл, снабжённым верхнеприводной мешалкой, пропеллерным перемешивающим элементом, электронным термометром и колбогрейкой помещали 100 г эпоксидной смолы ЭД-20 и разогревали до 50 °С при умеренном перемешивании. По достижении заданной температуры смолу выдерживали в течение 5 минут, интенсифицировали перемешивание до образования устойчивой воронки и порционно вводили заранее перемолотый дициандиамид. Важно отметить, что ввиду латентности дициандиамида, он начинает отверждать ЭС только при температурах выше 130 °С. При повышении температуры происходит снижение вязкости эпоксидной смолы и ДЦДА выседают на поверхность. В момент начала отверждения на поверхности крупных частиц проходит сшивание молекул, что, в свою очередь, инкапсулирует кристаллы отвердителя от остальной смолы. Тем самым процесс отверждения протекает не полностью, а оставшиеся частицы могут выступать в качестве дефектов. После введения отвердителя смесь перемешивали в течение 15 минут для равномерного распределения последнего в смоле (№1 в таблице 1), после чего отбирали пробу. Вязкость связующего регулировали временем выдержки при температуре 140 °С в течение 1 и 2 часов, соответственно (композиции №2 и №3 в таблице 1). Аналогичным образом были получены композиции, содержащие 5 масс. % модификатора (№4-6 в таблице 1) – полисульфона ПСК-2. Растворение полисульфона проводили при температуре 130 °С в течение 15 минут при интенсивном перемешивании. Вязкость клеевых составов определяли на приборе Anton Paar в ротационном режиме при различной температуре и скорости сдвига. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Вязкость клеевых композиций

№	Вязкость*, Па·с
1	23
2	57
3	10 300
4	158
5	9 500
6	2 050

*температура измерения и скорость сдвига для образца 1, 2 и 4 – 25 °С, 5 с⁻¹; 3 – 35 °С, 0,5 с⁻¹; 5 – 45 °С, 1 с⁻¹; 6 – 85 °С, 1 с⁻¹.

Для получения поверхности с определённой шероховатостью были взяты пластины из стали марки Ст3 с размером 60x20x2 мм. Предварительно дважды очищенная ацетоном поверхность стальных пластин была подвергнута скарификации (механическому истиранию) наждачной бумагой с зернистостью Р40, Р60 и Р80 (маркировка по ГОСТ 52381-2005). В соответствии с ISO 17212-2016 пластины были обработаны следующими способами: параллельно, вдоль пластины; под прямым углом, поперёк пластины; круговыми движениями; комбинированно. Класс поверхности обработанных пластин определяли при помощи прибора Профилометр модели 130. Действие прибора основано на принципе ошупывания неровностей измеряемой поверхности щупом – алмазной иглой в процессе перемещения индуктивного датчика вдоль измеряемой поверхности и последующего преобразования возникающих при этом механических колебаний щупа в цифровой сигнал. Сканированию подвергали крайние и центральную части пластин. Длина трассы при сканировании составила 10 мм. Полученные при этом средние значения класса поверхности по ГОСТ 2789-73 приведены в таблице 2.

Таблица 2. Класс поверхности после обработки разными способами

Направление обработки	Класс поверхности		
	Р40	Р60	Р80
Поперёк	6б	6в	7а
Вдоль	6в	7а	7а
Круговое	6в	6в	7а
Комбинированное	7а	7б	7а

Наибольшая шероховатость поверхности появлялась при истирании поперёк пластины. Для исследования затекания клея в углубления поверхности использовали пластины, обработанные данным способом.

Ввиду низкой адгезии эпоксидных смол к тефлону было решено сделать отпечаток стальных пластин на тефлоне для дальнейшего изучения. Отпечатки получали следующим образом. Из листа тефлона вырезали пластину размером 60x20x2 мм. После чего на её поверхность клали стальной обработанный образец и помещали в ручной гидравлический пресс. Прессовали в течение 5 секунд при давлении 140 МПа. По окончании прессования стальную и тефлоновую пластины размыкали. Класс поверхности отпечатка на тефлоновой пластине

соответствовал стальному образцу. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Класс поверхности тефлоновых пластин

Материал пластины	Класс поверхности		
	P40	P60	P80
Стальные пластины	6б	6в	7а
Тефлоновые пластины	6б	6в	7а

Нанесения клея производили на тефлоновые пластины с отпечатками поверхности обработанного металла при температуре 25 °С и относительной влажности 60 %. Тефлоновые пластины склеивали внахлест согласно ГОСТ 14759-69 тонким слоем клея (ширина клеевого шва $20 \pm 0,5$ мм, длина $15 \pm 0,5$ мм), нагружали стальной пластиной и отверждали в течение 6 часов при температуре 160 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. По окончании процесса отверждения склеенные пластины остужали естественным путём до температуры (25 ± 2) °С. Затем пластины разъединяли и измеряли шероховатость поверхности тефлоновых пластин в том месте, где был нанесён клей. Результаты измерения шероховатости в соответствии с ГОСТ 2789-73 приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Класс поверхности после склеивания композицией без ПСК-2

	Класс поверхности			
	P40	P60	P80	Среднее
После смешения	6б	6а	6б	6б
1 час 140 °С	6а	6в	6б	6б
2 часа 140 °С	6в	6в	7а	6в
Среднее	6б	6в	6в	

Таблица 5. Класс поверхности после склеивания композицией с ПСК-2

	Класс поверхности			
	P40	P60	P80	Среднее
После смешения	6в	6в	6в	6в
1 час 140 °С	6а	6б	6в	6б
1 час 25 мин 140 °С	6б	6б	6в	6б
Среднее	6б	6б	6в	

Из таблиц 4 и 5 видно, что после нанесения клеевых композиций с разной начальной вязкостью получены близкие значения шероховатости поверхности у всех исследуемых образцов (класс 6б-6в). По полученным результатам можно сделать вывод, что изменения класса поверхности (шероховатости) на исследуемых образцах нет или оно невелико (наибольшее изменение $R_a = 0,75$ мкм).

Заключение

В результате проведения исследований установлено, что влияние начальной вязкости клея при температуре нанесения 25 °С на его затекание в неровности склеиваемых поверхностей в процессе отверждения незначительно. Это позволяет сделать вывод о возможности использования модификаторов и добавок в составе клеевых композиции, существенно увеличивающих её вязкость, без ухудшения затекания клея в микроуглубления и сцепления его с поверхностью склеиваемых деталей. Таким образом можно максимально полно использовать потенциал клеевых композиций, разработанных на наиболее распространённых и коммерчески доступных составляющих, не прибегая к приобретению дорогостоящих специальных смол.

Список литературы

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб: Профессия, 2008. 560 с.
2. Тризно М. С., Москалев Е.В. Клеи и склеивание. Л: Химия, 1980. 120 с.
3. Иванов В.А. Методы восстановления технологического и вспомогательного оборудования износостойкими композиционными материалами: дисс... канд.тех.наук: 05.02.13. Москва, 2015. 195 с.
4. Вернигорова В.Н., Саженко С.М. Клеи и склеивание. Пенза: ПГУАС, 2014. 120 с.
5. Кардашов Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение. М.: Химия, 1983. 256 с.
6. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Пер. П. М. Валецкого. Л. Госхимиздат. 1962. 963 с.
7. Барановская Л.П., Берненко Н.О. Зависимость адгезии покрытия от шероховатости // Актуальные проблемы авиации и космонавтики. 2017. Т.2. №. 12. С. 760-762.
8. Зинина И. Н., Пиманов М. В. Влияние поверхностной энергии металлических образцов на прочность клеевых соединений // Известия МГТУ. 2011. №. 2 (12). С. 127 - 130.
9. Калиниченко М. Л. Технологические аспекты склеивания металлических элементов. Машиностроение: республиканский межведомственный сборник научных трудов. Минск. БНТУ. 2017. С. 118 - 125.
10. Вильнав Ж. Ж. Клеевые соединения. М: Техносфера, 2007. 384 с.

УДК 54.057:547.867.3

Горбунова Е.А., Соболева Л.А., Сиротин И.С.

Синтез новых бензоксазинов на основе изомеров диаминодифенилметанаГорбунова Екатерина Александровна – аспирант 3 года обучения кафедры химической технологии пластических масс; gorbunova.e.a@muctr.ru.

Соболева Лада Александровна – магистрант 2 года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Сиротин Игорь Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены бензоксазиновые мономеры на основе изомеров диаминодифенилметана. Структура всех мономеров подтверждена с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Поведение бензоксазиновых мономеров при полимеризации и температуру стеклования (T_g) каждого полимера изучали с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полимер, полученный из бензоксазина на основе 3,3'-диаминодифенилметана обладает наибольшей температурой стеклования. Синтезированные мономеры могут найти применение в качестве термо- и огнестойких связующих полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Ключевые слова: бензоксазиновые мономеры, полибензоксазины, терморезистивные связующие, изомеры диаминодифенилметана.

Synthesis of new benzoxazines based on diaminodiphenylmethane isomers

Gorbunova E.A., Soboleva L.A., Siroitin I.S.

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

The article discusses benzoxazine monomers based on diaminodiphenylmethane isomers. The structure of all monomers is confirmed by ^1H NMR. Polymerization behavior of benzoxazine monomers and glass transition temperature (T_g) of each polymer by Differential Scanning Calorimetry (DSC). The polymer obtained from benzoxazine based on 3,3'-diaminodiphenylmethane has the highest glass transition temperature. The synthesized monomers can be used as thermo- and flame-resistant binders for polymer composite materials (PCMs).

Key words: benzoxazine monomers, polybenzoxazines, thermoset binders, diaminodiphenylmethane isomers.

Введение

В большей степени бензоксазины можно рассматривать как альтернативу эпоксидным смолам при производстве полимерных композиционных материалов. Для полибензоксазинов характерна пониженная горючесть, высокая термическая и химическая стойкость, коррозионная стойкость, высокая прочность на разрыв, низкое влагопоглощение, низкая усадка при отверждении, устойчивость к воздействию различных излучений. Важной особенностью является образование трехмерной структуры при отверждении действием повышенной температуры, без использования отвердителя. Таким образом, бензоксазиновые связующие однокомпонентны и более технологичны. При этом, бензоксазины, как и эпоксидные смолы, обладают отличными механическими свойствами и сопоставимой стоимостью [1].

Классическим применением бензоксазинов является их использование при производстве полимерных композиционных материалов (ПКМ) в авиастроении за счет их термической стойкости, негорючести и высокой прочности при малом весе.

Повышенный интерес представляют бифункциональные бензоксазиновые мономеры, полученные на основе диаминов различного строения. Они характеризуются повышенными механическими свойствами и более высокой термо- и теплостойкостью, обладают большей температурой

начала деструкции и существенно большим коксовым остатком в сравнении с мономерами на основе дифенолов и моноаминов. Негорючесть и высокие механические свойства являются определяющими характеристиками при применении в аэрокосмической сфере, поэтому бензоксазиновые мономеры на основе диаминов и фенола представляют значительный интерес и с теоретической, и с практической точек зрения [2].

Данная работа посвящена синтезу новых бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана и выявлению влияния положения аминогруппы в нем на способность мономера к полимеризации, на его поведение в процессе полимеризации и на структуру и свойства полимеров на его основе.

Экспериментальная часть**1 Материалы**

4,4'-диаминодифенилметан (4,4'-ддм) 97%, 3,4'-диаминодифенилметан (3,4'-ддм) 98%, 3,3'-диаминодифенилметан (3,3'-ддм) 97%, салициловый альдегид 98% (Sigma-Aldrich), боргидрид натрия 98% (Acros Organics), параформальдегид 91% (ERCROS) использовали без очистки; изопропанол, тетрагидрофуран (Химмед) и хлороформ (ЭКОС-1) были высушены над молекулярными ситами и перегнаны перед использованием.

2 Методики синтеза

2.1 Синтез оснований Шиффа на основе изомеров диаминодифенилметана и салицилового альдегида

В круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 5 г (0,025 моль) изомера диаминодифенилметана (4,4'-ддм / 3,4'-ддм / 3,3'-ддм), 6,16 г (0,05 моль) салицилового альдегида и 100 мл изопропанола. Реакцию вели при температуре кипения изопропанола в течение 3 часов. Затем продукт охлаждали, отфильтровывали и перекристаллизовывали из толуола. Полученные продукты представляли собой желтые кристаллы. Выход составил 9,4 г (92 %).

2.2 Восстановление основания Шиффа на основе изомеров диаминодифенилметана и салицилового альдегида

5 г (0,012 моль) основания Шиффа, 1,86 г (0,048 моль) боргидрида натрия и 150 мл изопропанола загружали в круглодонную колбу, вместимостью 250 мл, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником. Восстановление проводили при комнатной температуре в течение 24 часов, после чего продукт высаждали в воду и промывали водой до нейтральной реакции. Затем восстановленное основание Шиффа сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. Выход продукта составил 4,2 г (83 %).

2.3 Синтез бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана

В круглодонную колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 3 г (0,007 моль) восстановленного основания Шиффа, 0,48 г (0,016 моль) параформальдегида и 20 мл хлороформа. Реакцию вели при температуре кипения хлороформа в течение 8 часов. Полученный раствор промывали на делительной воронке 1 N-ым раствором едкого натра от непрореагировавших соединений, а затем водой до нейтральной реакции. После чего раствор продукта сушили над безводным сульфатом магния для удаления остаточной воды, фильтровали и отгоняли хлороформ на вакуум-ротаторном испарителе. Полученные бензоксазиновые мономеры на основе 4,4'-ддм (P-4,4'-d), 3,4'-ддм (P-3,4'-d) и 3,3'-ддм (P-3,3'-d) перекристаллизовывали из смеси растворителей гексан-ацетон. Продукты представляют собой кристаллы белого цвета. Выход продуктов составил 2,2 г (70 %).

2.4 Приготовление образцов

Для всех полибензоксазинов был выбран следующий температурный режим отверждения: 1 ч при 120 °С, 1 ч при 130 °С, 2 ч при 140 °С, 2 ч при 160 °С, 6 ч при 180 °С, 2 ч при 190 °С и 2 ч при 200 °С.

3 Методы анализа

¹H ЯМР спектры регистрировали на приборе Bruker AV600 при рабочей чистоте 600 МГц. Образец массой 50 мг растворяли в 1 мл дейтерированного хлороформа в пенициллиновом флаконе и

переносили в ампулу для ЯМР-анализа. Химический сдвиг сигналов рассчитывали относительно эталона – тетраметилсилана.

Процесс отверждения и температуру стеклования отвержденных образцов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch в атмосфере азота (60-100 мл/мин) и скорости нагрева 10 °С/мин.

4 Обсуждение результатов

Для изучения влияния положения аминогрупп в исходных диаминах на способность бензоксазинового мономера к полимеризации, на его поведение в процессе полимеризации, а также на структуру и свойства образующихся полимеров требуется получение бензоксазиновых мономеров, не содержащих побочных соединений. Поскольку прямое взаимодействие диамина, фенола и параформальдегида приводит к образованию нерастворимых разветвленных триазиновых структур [3], был осуществлен трехстадийный синтез бензоксазиновых мономеров через стадию образования основания Шиффа и его последующее восстановление, после чего реакцией конденсации с параформальдегидом в среде хлороформа были получены целевые продукты (схема 1).

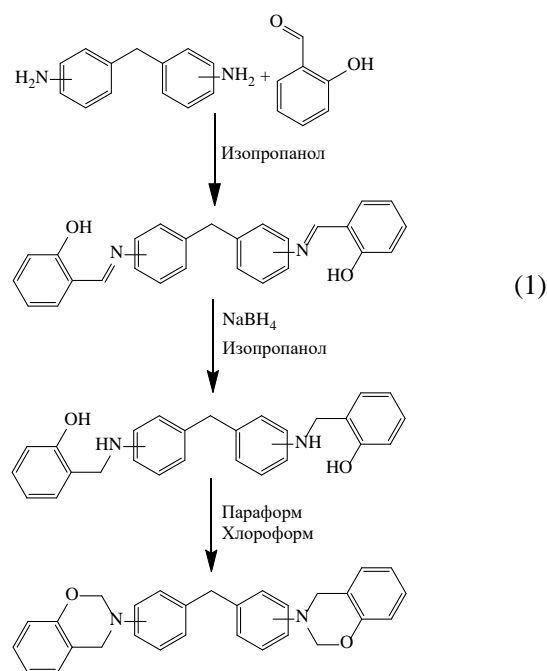


Схема 1. Синтез бензоксазиновых мономеров на основе изомеров диаминодифенилметана.

На ¹H ЯМР спектрах полученных бензоксазиновых мономеров P-4,4'-d, P-3,4'-d и P-3,3'-d наблюдаются типичные сигналы для этого класса соединений. Сигналы –CH₂– групп оксазинового кольца в области δ_H = 5,32 – 5,34 м.д. и δ_H = 4,59 – 4,60 м.д., а также группа сигналов ароматического кольца в области δ_H от 6,7 до 7,2 м.д. (таблица 1).

Таблица 1. Результаты ^1H ЯМР спектроскопии

Бензоксазиновый мономер	Значения химического сдвига протонов δH (м.д.)			
	Оксазиновые кольца		Диамин	
	$-\text{CH}_2-\text{N}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-$	$-\text{CH}_2-$	$-\text{CH}-$ ароматические
P-4,4'-d	4,59	5,33	3,82	6,80-7,14
P-3,4'-d	4,60	5,34	3,85	6,72-7,18
P-3,3'-d	4,59	5,32	3,88	6,70-7,17

Полимеризационное поведение бензоксазинов изучали с помощью ДСК. Положение аминогрупп в исходном диамине не влияет на начало процесса отверждения (рис.1), но влияет на температуру стеклования полибензоксазинов. Так, полибензоксазин на основе P-4,4'-d, обладает наименьшей температурой стеклования в сравнении с двумя другими изомерными полибензоксазинами, что связано с несогласованной ориентацией аминогрупп и метиленового мостика в исходном 4,4'-ддм (таблица 2).

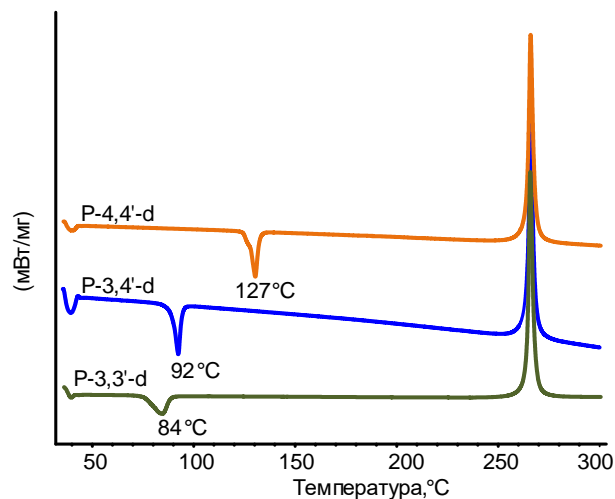


Рис.1. Термограммы ДСК бензоксазиновых мономеров.

Таблица 2. Термические свойства бензоксазинов и полимеров на их основе

Образец	Температура плавления, °C	Температура стеклования, °C	Температурные характеристики экзотермы отверждения, °C		
			начало	пик	конец
P-4,4'-d	127	190	263	266	269
P-3,4'-d	92	207	264	265	268
P-3,3'-d	84	217	263	264	266

Таким образом, был успешно получен и исследован ряд бензоксазиновых мономеров и полимеров на основе изомеров диаминодифенилметана.

Заключение

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что согласованная ориентация заместителей и аминогрупп в исходном диамине приводит к улучшению термических характеристик бензоксазиновых полимеров. Найденные закономерности позволяют перейти к осознанному и обоснованному молекулярному дизайну новых бензоксазиновых мономеров, а также дают больше инструментов для регулирования процессов полимеризации бензоксазинов, что необходимо для

расширения линейки связующих полимерных композиционных материалов на их основе.

Выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10242)

Список литературы

- Ishida H., Hong Y.L. A Study on the Volumetric Expansion of Benzoxazine-Based Phenolic Resin // J. Macromolecules. – 1997. – Т. 30. – №. 4. – С. 1099-1106.
- Сиротин И.С., Петракова В.В., Киреев В.В. Полибензоксазиновые связующие для полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2022. – №. 5-6. – С. 4-12.
- Lin C. H. et al. Flexible polybenzoxazine thermosets with high glass transition temperatures and low surface free energies // Polymer Chemistry. – 2012. – Т. 3. – №. 4. – С. 935-945.

УДК 667.6

Грачева С.А.

Влияние комплексной биоцидной добавки на свойства материала, подвергнутого УФ-облучению

Грачева Светлана Андриановна – магистрант 1-ого года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; g_svetlana2709@mail.ru.

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

Создан новый безопасный для человека биоцид, который может быть совмещен с различными полимерными матрицами. Исследованы свойства новой комплексной биоцидной добавки поликатионного типа и ее влияние на полимерный носитель. Композиты на основе полиэтилена низкой плотности с комплексными биоцидными добавками подвергали фотодеструкции в искусственных условиях под действием УФ-ламп, поведение материала изучали методом ИК-спектроскопии. Исследованы биоцидные и механические свойства полученной композиции. Результаты показали рост фотозащитных свойств с увеличением минеральной составляющей комплексной биоцидной добавки, ухудшение механических свойств композитов и проявление биоцидности.

Ключевые слова: биоцид, комплексная биоцидная добавка, свойства материала, фотодеструкция.

Influence of a complex biocidal additive on the properties of a material subjected to UV irradiation.

Gracheva S.A.

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

A new human-safe biocide has been created that can be combined with various polymer matrices. In this article, the properties of a new complex biocidal additive of the polycationic type and its effect on the polymer carrier were investigated. Composites based on LDPE with complex biocidal additives were subjected to photodestruction under artificial conditions under the action of UV lamps, and the behavior of the material was studied by IR spectroscopy. The biocidal and mechanical properties of the resulting composition were studied. The results show an increase in photoprotective properties with an increase in the mineral component of the complex biocidal additive, a deterioration in the mechanical properties of the composites, and the manifestation of biocidality.

Key words: biocide, complex biocidal additive, properties of a material, photodestruction.

Введение

Проблема борьбы с микроорганизмами, вызывающими биодеструкцию материалов и биообрастание оборудования, остается весьма актуальной, несмотря на довольно большое число предложенных для этой цели биоцидных препаратов [1,2]. К сожалению, большинство современных биоцидных препаратов имеют в своем составе токсичные соединения (к таковым, например, относятся соединения свинца, мышьяка, кадмия или олова), которые не безопасны ни для человека, ни для окружающей среды [3].

Для решения подобной проблемы были разработаны нетоксичные для человека комплексные биоцидные добавки (КБД) на основе биоцидов поликатионного типа и минерального носителя, пригодные для введения в различные полимеры, в том числе полиолефины [4,5]. Полимерные биоциды имеют ряд несомненных преимуществ по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Они обладают низкими токсикологическими свойствами, не меняют эксплуатационные характеристики покрытий [6].

На их основе разработаны полноценные композиты, готовые к последующей эксплуатации и проявляющие биоцидные свойства. Матрицей испытуемых композитных материалов стал полиэтилен низкой плотности марки ПЭНП 15803-020 (ПЭ-158). В качестве добавок-компатибилайзеров применена четвертичная аммониевая соль Arquad 2HT-75 [4,5].

Для придания полимерным композитам биоцидных свойств применена разработанная комплексная биоцидная добавка (КБД) — полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, адсорбированный на монтмориллоните. В основе подхода к получению биоцидных композитных полимерных материалов стоит введение в композиты комплексных биоцидных добавок — биоцидных гуанидиновых соединений, иммобилизованных на минеральном носителе [4,5]. Биоциды на основе ПГМГ малотоксичны по отношению к теплокровным, не летучи, хорошо растворимы в воде, не имеют цвета и запаха, устойчивы при хранении и обладают высокой активностью по отношению к различным родам микроорганизмам [6].

Предполагаемое применение подобных материалов – использование их в медицинских учреждениях или местах общественного пользования (таких как общественный транспорт). Поэтому материалы должны быть устойчивы как к воздействию окружающей среды, так и к эксплуатации, в том числе и при дезинфекции при помощи УФ-облучения.

Экспериментальная часть

В рамках исследований свойств композитов, модифицированных биоцидной добавкой, была создана серия образцов, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Исследуемые составы

№	100% ПЭ158	+1% Arq	+5% ПЭМА	+0,4% УФС	+5% КБД1	+5% КБД2	+5% КБД3	+5% КБД4
1	+							
2	+	+						
3	+	+		+				
4	+	+			+			
5	+	+		+	+			
6	+	+		+		+		
7	+	+		+			+	
8	+	+		+				+

Примечание: составы комплексных биоцидных добавок представлены в таблице 2.

Таблица 2. Состав комплексной биоцидной добавки

Обозначение	КБД1	КБД2	КБД3	КБД4
Масс. % органического компонента	29	40	21	24
Масс. % минерального компонента	71	60	79	76

Образцы представляют из себя гладкие пленки прямоугольной формы с площадью поверхности 4*3 см. Вес образца (пленки) составляет 120–125 мг. Толщина пленки варьируется в диапазоне 100–110 мкм.

Биоцидность

Для исследования биоцидных свойств созданной добавки в составе композита пленки были разрезаны на квадраты площадью 1 см². Для проведения эксперимента были выбраны три модельные культуры: микроскопические грибы *Yarrowia lipolytica* 367-3, грамотрицательная бактерия *Aquamicrobium defluvii* 113-5, *Rhodococcus erythropolis* 367-6 – грамположительная бактерия. В качестве объектов исследования были выбраны составы 1-5 из таблицы 1, необлученные и подвергнутые облучению под действием лампы БУВ-15 (254нм) в течение 70 часов (они будут иметь индекс UV). Схема проведения эксперимента выглядела следующим образом: подготовленные образцы ПЭ раскладывали по стерильным коническим пробиркам, после чего заливали в каждую по 5 мл подготовленного посевного материала [7]. Био пленки культивировали на качалке (60 об/мин) при 30°C. Далее образцы промывали от планктонной культуры водой и помещали в термостат при 37°C на час для фиксации био пленки на поверхности ПЭ.

В соответствии с методикой роста био пленок [7] определена оптическая плотность экстракта окрашенных микрокультур (наиболее показательные изменения представлены в таблице 3).

Если принять оптическую плотность экстракта КФ (Crystal violet) 1 образца (чистый ПЭ не подвергнутый облучению) за 100%, то можно сравнить образование био пленок на поверхности разных композитов между собой. Во всех случаях наблюдается лучший рост био пленок на поверхности

облученных композитов по сравнению с необлученными: 118% для чистого ПЭ по сравнению с необлученным 100%, 135% для облученного композита ПЭ А по сравнению с необлученным 100%, 128% для облученного композита ПЭ А УФС по сравнению с необлученным 112%, 171% для облученного композита ПЭ А КБД1 по сравнению с необлученным 129%, 167% для облученного композита ПЭ А УФС КБД1 по сравнению с необлученным 116%.

Таблица 3. Рост био пленок модельных культур и их смеси на поверхности композитов

Культура	Тип композита					
	1	1 UV	2	2 UV	4	4 UV
<i>Rh. erythropolis</i> 367-6	0,10	0,39	0,16	0,53	0,14	0,19
<i>Y. lipolytica</i> 367-3	0,68	0,71	0,18	0,65	0,22	0,19
<i>Aq. defluvii</i> 113-5	0,88	1,17	0,60	1,79	0,55	0,86
Смесь	0,54	0,63	0,34	0,54	0,23	0,30

По результатам проделанных экспериментов можно сделать вывод, что фотостарение ПЭ способствует облегчению формирования био пленок на его поверхности. Также наблюдается снижение биообращения облученных образцов для всех исследуемых микрокультур в композитах с комплексной биоцидной добавкой.

Фотостабилизация

В результате натуральных испытаний композитов была выявлена проблема быстрого старения ПЭ под воздействием факторов окружающей среды. Наибольший вклад в деструкцию композитов вносит солнечное излучение, в частности его УФ-составляющая, поэтому в состав композитов была внесена фотостабилизирующая добавка Riasorb UV-531 (УФС). Образцы подвергали УФ-облучению в трех диапазонах: мягкому (лампы Vilber Lourmat 208.BL, 365 нм), среднему (лампа PHILIPS PL-S, 311 нм) и жесткому (БУВ-15, 254 нм). Данные диапазоны

выбраны за их приближенность к таковым диапазонам солнечного света – первые два, и за полосу, отвечающую за дезинфицирующее облучение, в медицинских учреждениях (третий). Наиболее интересные результаты наблюдались при исследовании поведения композитов под воздействием мягкого УФ-излучения. Влияние фотостабилизатора на ПЭ можно наблюдать на рисунке 1.

Методом ИК-спектроскопии была оценена скорость старения полиэтилена в присутствии фотостабилизатора. При использовании добавки скорость протекания фотодеструкции значительно снижается. Как показано на левом графике (оранжевая стрелка), эта светозащитная добавка ингибирует реакцию старения до тех пор, пока образец не будет подвергнут облучению дозой 13-14 МДж/м², после полного срабатывания стабилизатора реакция проходит медленнее чем для состава, состоящего исключительно из ПЭ и сенсibilизатора. Можно сделать предположение о том, что продукты распада Riasorb UV-531 также частично стабилизируют систему, позволяя нивелировать сенсibilизирующее действие Argquad 2HT-75. При мягком УФ-облучении не происходит значительного образования винильных групп. Основные изменения вызваны окислением основной цепи полимера,

которые характеризовали по величине карбонильного индекса. Из представленного на рисунке 2 (слева) спектра следует, что все композиты в своем составе имеют практически идентичное количество органической составляющей и сильно различаются по составу минеральной. Для представления о возможной степени окисленности композита был представлен нестабилизированный образец (оранжевый график), получивший в 10 раз большую экспозицию (35 МДж/м²). Сравнение степени окисления композитов различного состава от дозы облучения приведено на рисунке 2 (справа).

Riasorb эффективно предотвращает окисление ПЭ до полного срабатывания (24 МДж/м²). После полного срабатывания стабилизатора дальнейшая скорость окисления ПЭ зависит от количества минерального компонента (ММТ) в составе: чем его больше, тем более стоек композит (КБД2 > КБД1 > КБД3 ≈ КБД4). Таким образом, защитная система КБД + УФС в два раза эффективней снижает воздействие ультрафиолета на окисление полиэтиленовой матрицы.

Механические свойства

Результаты определения деформационно-прочностных свойств материала при одноосном растяжении облученных (мягкий УФ) пленок под воздействием внешних сил показано на рисунке 3.

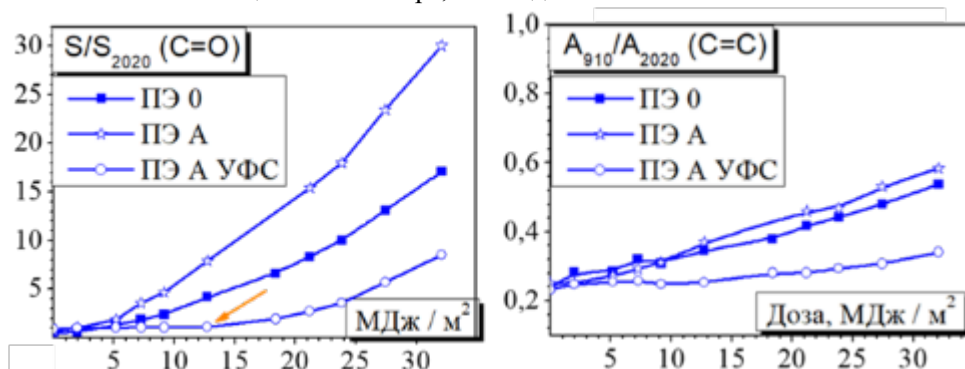


Рис.1. Сравнительные графики роста карбонильного (слева) и винильного (справа) индексов образцов ПЭ 0, ПЭ А, ПЭ А УФС под действием мягкого УФ-облучения.

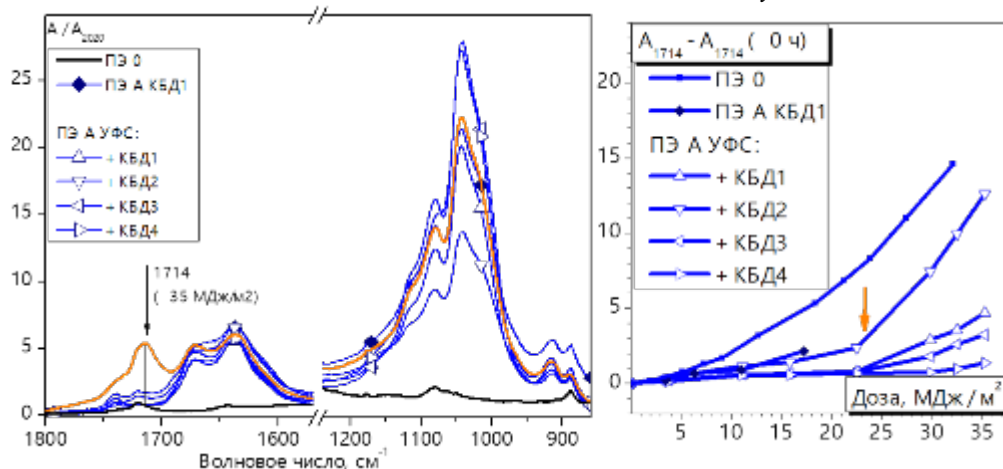


Рис.2. Сравнение стабилизированных и нестабилизированных композитов (слева) и сравнительный график роста карбонильного индекса композитов различного состава под действием мягкого УФ-излучения (справа).

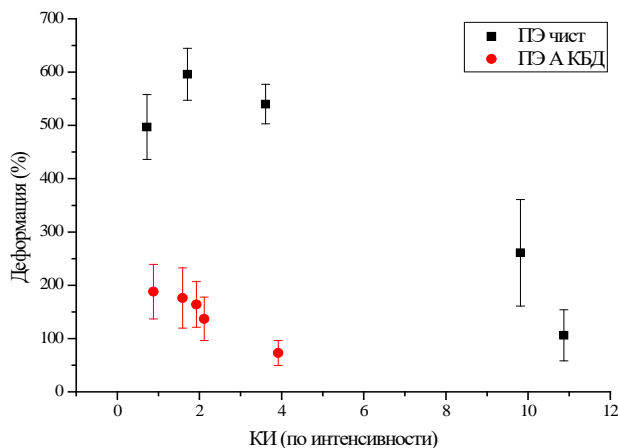


Рис.3. Изменения деформационных свойств материала под воздействием УФ-излучения.

Наблюдается падение деформационных свойств в зависимости от степени фотоокислительной деструкции полимера. Деформационные свойства композита с биоцидной добавкой значительно (в 3 раза) уступают ПЭ. Несмотря на то, что фотодеструкция для композитов протекает медленней, чем для чистого полимера, деформационные свойства ПЭ и композита с КБД при одинаковой дозе облучения (26 МДж/м²) практически равны.

Заключение

По результатам данного исследования можно сделать следующие выводы. Композит проявляет биоцидные свойства как при создании нового материала, так и при старении созданных материалов. Внесение биоцидной добавки повышает шероховатость поверхности, облегчая адсорбцию микроорганизмов на поверхности композита. Система добавок созданного материала позволяет обеспечить эффективную светозащиту композита. Однако, внесение добавок приводит к снижению деформационных свойств материалов.

Список литературы

- ГОСТ 9.708-83 «Единая система защиты от коррозии и старения. ПЛАСТМАССЫ. Методы испытаний на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов» – М.: Издательство стандартов, 1984. 10 с.
- ГОСТ 9.048-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов» – М.: Издательство стандартов, 1989. 22 с.
- ГОСТ 12.1.007-76 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» – М.: Стандартинформ, 2007. 4 с.
- Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Меняшев М.Р. Гуанидинсодержащие органо-минеральные комплексы как биоцидные добавки для полимерных композитов // Журнал прикладной химии. 2018. Том 91. № 7. С. 1139-1147.
- Zhurina M., Gannesen A., Martyanov S., Kallistova A., Gerasin V., Sivov N., Tikhomirov V., Myint A.K., Plakunov V. Use of Polyguanidine-Derivatives-Based Biocides for Microbial Growth Inhibition and for the Development of a Novel Polyethylene-Based Composite Material Resistant to the Formation of Multispecies Microbial Biofilms // KnE Life Sciences. 2022. Том 7. № 1. С. 456-468.
- Добыш В.А., Лойко М.А., Коктыш Н.В., Антоновская Л.И. Полимерные биоциды для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов // Молодежь в науке - 2012: приложение к журналу "Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі": в 5-ти ч.: материалы Международной научной конференции молодых ученых, Минск, 17-20 апреля 2012 г. - Минск: Беларуская навука, 2012. - Ч. 1: Серия химических наук. С. 19-22.
- Плакунов В.К., Мартыянов С.В., Тетенева Н.А., Журина М.В. Универсальный метод количественной характеристики роста и метаболической активности микробных биопленок в статических моделях // Журнал Микробиология. 2016. Том 85. №4. С. 509-513.

УДК 547.8: 54.052.5

Гусакова Е.С., Орлов А.В., Шутов В.В., Петракова В.В., Горбунова Е.А., Горбунова И.Ю., Сиротин И.С.

Получение бензоксазинов безрастворным методом

Гусакова Есения Сергеевна – студентка 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс; senyasergeevna2001@mail.ru.

Орлов Алексей Владимирович – аспирант 3 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Петракова Виктория Витальевна – аспирант 4 года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Горбунова Екатерина Александровна – аспирант 3 года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

Шутов Вячеслав Викторович – аспирант 2 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Сиротин Игорь Сергеевич – к.х.н., доцент, декан факультета нефтегазохимии и полимерных материалов;

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

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

В статье описывается альтернативный метод получения бензоксазинов, не требующий использования растворителей. Преимущества этого метода включают простоту, эффективность и экономичность в сравнении с традиционными методами, основанными на использовании органических растворителей. Применение этого метода может быть полезным для получения бензоксазинов в различных промышленных процессах и научных исследованиях.

Ключевые слова: бензоксазины, безрастворный способ, полимерные композиционные материалы.

Synthesys of benzoxazines by the solvent-free method

Gusakova E.S., Orlov A.V., Petrakova V.V., Gorbunova E.A., Shutov V.V., Gorbunova I.Yu., Sirodin I.S.

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

The article describes an alternative method for the preparation of benzoxazines that does not require the use of solvents. The advantages of this method include simplicity, efficiency and economy compared to traditional methods based on the use of organic solvents. The use of this method can be useful for obtaining benzoxazines in various industrial processes and scientific research.

Key words: benzoxazines, solvent-free method, polymer composite materials.

Введение

В настоящее время исследование и производство полимерных композиционных материалов (ПКМ) является одним из актуальных и перспективных направлений. Полимерные композиты играют ключевую роль в создании новой техники, ввиду чего ведутся непрерывные поиски по разработке новых материалов и способам улучшения свойств ПКМ. Бензоксазины, ввиду гибкости молекулярного дизайна и широкого ассортимента исходных компонентов для их получения, имеют потенциал для разработки связующих и полимерных композиционных материалов на их основе. Области применения бензоксазинов включает в себя разнообразные отрасли, такие как аэрокосмическое машиностроение, электроника, в качестве матрицы для высокоэффективных композитов, строительство и упаковочная промышленность [1–3]. Поэтому определяющие свойства для изучения – это термическая стойкость, негорючесть и прочность.

Несмотря на достоинства бензоксазинов и полимеров на их основе, одним из существенных недостатков, наравне с высокой температурой отверждения и хрупкостью [4], является способ получения. Наиболее распространённый метод синтеза – растворный. Растворный способ позволяет получить продукт более чистым, что предоставляет возможность использовать их для таких областей промышленности, как изделия, применяемые в электронике, где требуется

высокая чистота полученного продукта. Однако, при всех очевидных плюсах, важно отметить, что растворный метод имеет такие значительные недостатки как низкая концентрация исходных веществ в растворе, что в разы увеличивает время проведения синтеза, продолжительное время проведения процесса, использования значительного количества растворителей, дополнительные стадии по выделению целевого продукта и регенерации растворителей [5]. Использование растворителей негативно сказывается на экологичности предприятия.

Одним из перспективных и мало изученных способов производства бензоксазинов является безрастворный метод, который недостаточно освещён в научной литературе [6]. Этот метод применим для получения бензоксазинов из веществ, обладающих относительно невысокой температурой плавления (от 50 °С до 150 °С). Например, комбинации исходных соединений, имеющие температуру плавления смеси ниже, чем у индивидуальных компонентов или системы, в которых один из реагентов представляет собой жидкость при нормальных условиях. На первых стадиях данного метода наблюдается гетерогенность реакции, которая включает в себя такие физико-химические процессы, как диффузия, растворение, предшествующие химической реакции.

Синтез бензоксазинов без использования растворителей не только снижает риски для

окружающей среды и здоровья, но и предлагает более производительный и экономически выгодный способ производства бензоксазиновых мономеров.

Таким образом, синтез бензоксазинов без растворителей можно рассматривать как перспективный подход в области синтеза бензоксазиновых соединений.

Экспериментальная часть

Синтез бензоксазина ВА-а на основе бисфенола А, параформальдегида и анилина безрастворным методом (способ 1)

В стеклянный стакан объёмом 250 мл, погружённый в масляную баню и снабжённый верхнеприводной лопастной мешалкой, загружали дифенилолпропан (ДФП) и анилин (таблица 1), включали перемешивание. Масляную баню разогревали от комнатной температуры до 80 °С. Растворение гранул ДФП проводили в течение 30 минут. После растворения ДФП вводили параформ, повышали температуру масляной бани до 140 °С и продолжали перемешивание в течение 60 минут до образования прозрачного расплава жёлтого цвета и прекращения выделения пузырьков. По истечении времени процесс останавливали, а продукт выгружали в заранее подготовленную ёмкость и остужали до комнатной температуры. Выход продукта составил 91 %.

Синтез бензоксазина Ph-а на основе фенола, параформальдегида и анилина безрастворным методом (способ 1)

В стеклянный стакан объёмом 250 мл, погружённый в масляную баню и снабжённый верхнеприводной лопастной мешалкой, помещали 10 г (0,1063 моль) фенола и анилина (таблица 1) и включали перемешивание. Масляную баню разогревали от комнатной температуры до 50 °С. После того как фенол расплавился, вводили параформальдегид и повышали температуру масляной бани до 140 °С, продолжали перемешивание в течение 60 минут до образования

прозрачного расплава жёлтого цвета. По истечении времени процесс останавливали, а продукт выгружали в заранее подготовленную ёмкость и остужали до комнатной температуры. Выход составил 93 %.

Синтез бензоксазина ВА-а на основе бисфенола А, формалина и анилина безрастворным методом (способ 2)

В стеклянный стакан объёмом 250 мл, погружённый в масляную баню и снабжённый верхнеприводной лопастной мешалкой, загружали ДФП и анилин (таблица 2) и включали перемешивание, засекали время. Масляную баню разогревали от комнатной температуры до 80 °С. Растворение гранул ДФП проводили в течение 30 минут. После растворения ДФП вводили формалин, повышали температуру масляной бани до 140 °С и продолжали перемешивание в течение 60 минут до образования прозрачного расплава жёлтого цвета. По истечении времени процесс останавливали, а продукт выгружали в заранее подготовленную ёмкость и остужали до комнатной температуры. В результате синтеза получен стеклообразный прозрачный продукт жёлтого цвета. Выход составил 96 %.

Синтез бензоксазина Ph-а на основе фенола, формалина и анилина безрастворным методом (способ 2)

В стеклянный стакан объёмом 250 мл, погружённый в масляную баню и снабжённый верхнеприводной лопастной мешалкой, помещали 10 г (0,1063 моль) фенола и анилина (таблица 2) и включали перемешивание, засекали время. Масляную баню разогревали от комнатной температуры до 50 °С. После того как фенол расплавился, вводили формалин и повышали температуру масляной бани до 140 °С, продолжали перемешивание в течение 60 минут до образования прозрачного расплава жёлтого цвета. По истечении времени, процесс останавливали, а продукт выгружали в заранее подготовленную ёмкость и остужали до комнатной температуры. Выход составил 97 %.

Таблица 1. Расчётные загрузки компонентов безрастворного синтеза

№	Мольное соотношение исходных компонентов	Количество		
		ДФП, г (моль)	Параформальдегид, г (моль)	Анилин, г (моль)
1	ДФП:Параформ:Анилин 1:4,4:2	10 (0,0438)	5,78 (0,1927)	8,16 (0,0876)
2	Фенол:Параформ:Анилин 1:2,2:1	Фенол, г (моль) 10 (0,1063)	Параформальдегид, г (моль) 7,01 (0,2339)	Анилин, г (моль) 9,90 (0,1063)

Таблица 2. Расчётные загрузки компонентов безрастворного синтеза

№	Мольное соотношение исходных компонентов	Количество		
		ДФП, г (моль)	Формалин, г (моль)	Анилин, г (моль)
1	ДФП:Формалин:Анилин 1:4,4:2	10 (0,0438)	14,23	8,16 (0,0876)
2	Фенол:Формалин:Анилин 1:2,2:1	Фенол, г (моль) 10 (0,1063)	Формалин, г (моль) 25,74	Анилин, г (моль) 9,90 (0,1063)

Обсуждение результатов

В качестве эталонного соединения был выбран наиболее известный, распространённый и коммерчески доступный бензоксазин на основе дифенилолпропана, параформальдегида и анилина, далее ВА-а (6,6'-(пропан-2,2-диил)бис-(3-фенил-3,4-дигидро-2Н-1,3-бензоксазин). Причиной такого выбора стала низкая стоимость и наличие производств исходных соединений на территории Российской Федерации. Эталонный образец ВА-а, был приобретён у одного из лидеров химической промышленности Соединённых Штатов Америки, компании Huntsman Corporation под торговой маркой Araldite MT 35600.

Методом ^1H -ЯМР спектроскопии были охарактеризованы образцы, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Номера исследованных образцов и их расшифровка

№ образца	Расшифровка
1	Бензоксазин ВА-а Huntsman
2	Бензоксазин ВА-а, полученный по методу 1
3	Бензоксазин ВА-а, полученный по методу 2
4	Бензоксазин Ph-а, перекристаллизованный
5	Бензоксазин Ph-а, полученный по методу 1
6	Бензоксазин Ph-а, полученный по методу 2

Из рисунка 1 видно, что основные сигналы бензоксазинового соединения присутствуют на всех 3 спектрах. Однако, на спектрах 2 и 3 во всех наблюдаемых группах сигналов имеются незначительные уширения и смещения химических сдвигов, что свидетельствует о частичной олигомеризации полученных образцов.

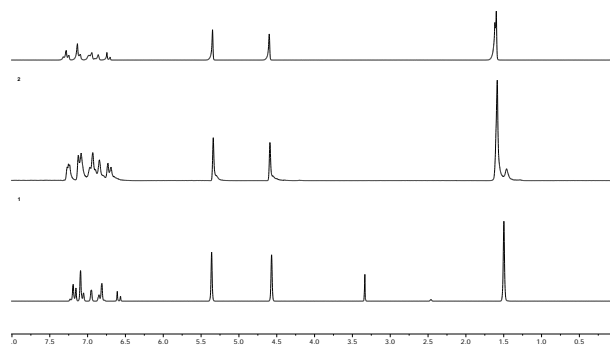


Рис. 1. ^1H -ЯМР спектры эталонного ВА-а (1), синтезированного по способу 1 ВА-а (2) и синтезированного по способу 2 ВА-а (3).

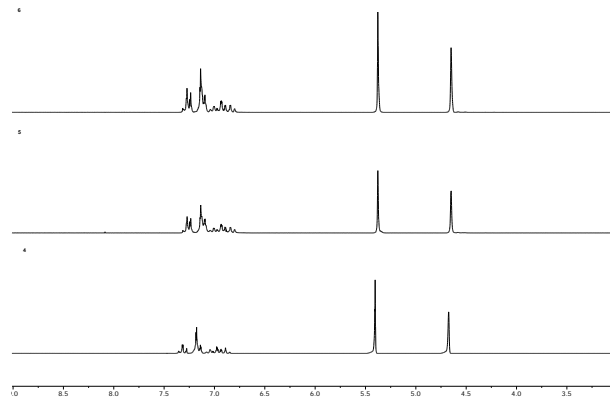


Рис. 2. ^1H -ЯМР спектры эталонного Ph-а (4), синтезированного по способу 1 Ph-а (5) и синтезированного по способу 2 Ph-а (6).

Из рисунка 2 также видно, что основные сигналы бензоксазинового соединения присутствуют на всех 3 спектрах. Как и в предыдущем рисунке, наблюдаются незначительные уширения и смещения химических сдвигов для синтезированных по способу 1 и 2 продуктов, что также свидетельствует о частичной олигомеризации полученных образцов.

Далее все образцы были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и реометрии. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4. Характеристики исследуемых образцов

Номер образца	η , Па·с	ΔH , Дж/г	$T_{\text{H}} \text{ отв.}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{II}} \text{ отв.}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{K}} \text{ отв.}, ^\circ\text{C}$	t_{gel} , при 180°C , мин	T_{g} (ДСК)
1	3,0 ¹⁾	345,8	235,6	244,3	254,6	43	170
2	5,0-300,0 и более ¹⁾	321,2	210,2	227,2	251,5	13	177
3	3,5-10,0 ¹⁾	331,2	200,7	218,9	248,6	9	160
4	- ²⁾	346,6	266,8	268,1	270,3	-	126
5	4,0-6,0 ³⁾	375,8	223,9	232,4	239,5	16	123
6	1,4-2,5 ³⁾	409,5	220,5	228,3	235,6	11	121

¹⁾ при 100°C ;

²⁾ при 25°C представляет собой бесцветные кристаллы;

³⁾ при 25°C .

Как видно из таблицы 4, бензоксазин ВА-а, полученный методами 1 и 2 (образцы 2 и 3), обладает меньшим тепловым эффектом отверждения, большей вязкостью, меньшим временем гелеобразования и сопоставимой с эталонным образцом температурой стеклования. Бóльшее, по сравнению с эталонным образцом, значение вязкости можно объяснить олигомеризацией продуктов в процессе синтеза ввиду высоких концентраций исходных компонентов и температуры процесса. Предполагается, что олигомеры имеют в своей структуре свободные фенольные группы, которые являются слабыми кислотами и проявляют каталитический эффект, способствуя началу полимеризации по бензоксазиновому кольцу при меньших температурах. Наличие олигомеров в продуктах реакции также объясняет меньший тепловой эффект процесса отверждения, меньшую температуру начала отверждения и время гелеобразования. Аналогичные выводы можно сделать относительно результатов, полученных для бензоксазина Ph-а (образцы 4-6).

Заключение

В результате работы был разработан безрастворный способ получения бензоксазиновых мономеров, который в свою очередь, подразделяется на два метода. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что получение бензоксазинов безрастворным способом по обоим методам позволяет получать продукт удовлетворительного для дальнейшей переработки качества. Меньшие значения температур начала отверждения способствуют применению более мягких режимов отверждения, чем при

использовании очищенных мономеров. В случае бензоксазина Ph-а, повышается технологичность процесса переработки, ввиду жидкого агрегатного состояния продукта реакции.

Список литературы

1. Jin L., Agag T., Ishida H. Bis(benzoxazine-maleimide)s as a novel class of high performance resin: Synthesis and properties // *European Polymer Journal*. 2010. Vol. 46. № 2. P. 354–363.
2. Gârea S.-A. et al. Thermal polymerization of benzoxazine monomers followed by GPC, FTIR and DETA // *Polymer Testing*. 2007. Vol. 26. № 2. P. 162–171.
3. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containing benzoxazine moieties in the main chain - Kiskan - 2009 - *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* - Wiley Online Library.
4. Kiskan B., Ghosh N.N., Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high-performance materials // *Polymer International*. 2011. Vol. 60. № 2. P. 167–177.
5. Kotzebue L.R.V. et al. Development of Fully Biobased High-Performance Bis-Benzoxazine under Environmentally Friendly Conditions // *ACS Sustainable Chem. Eng. American Chemical Society*. 2018. Vol. 6. № 4. P. 5485–5494.
6. Preparation of high performance bio-based benzoxazine resin through a green solvent-free strategy for shape memory application // *Polymer*. Elsevier. 2020. Vol. 202. P. 122673.

УДК 544.23.022

Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Павлов Д.П., Шишкинская В.А., Калинина Н.К.

Изучение технологических свойств вторичного полистирола

Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; nekit199dav@gmail.com.

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

Павлов Даниил Петрович – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Шишкинская Вероника Александровна – аспирант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

В статье рассмотрены технологические свойства разработанных композиций на основе вторичного полистирола. Изучена термостабильность композиций при двух температурах и различном времени воздействия данных температур. Показано, что введение нанонаполнителя повышает текучесть отходов полистирола. Совместное введение напонаполнителя и каучука позволяет улучшить технологические свойства модифицированного полистирола.

Ключевые слова: термостабильность, вторичный полистирол, наноглина, термоэластопласт.

Study of technological properties of recycled polystyrene

Davidyants N.G., Kravchenko T.P., Pavlov D.P., Shishkinskaya V.A., Kalinina N.K.

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

The article discusses the technological properties of developed compositions based on recycled polystyrene. Thermal stability of compositions at two temperatures and different exposure times has been studied. It was shown, that the addition of nanofiller improves the flow rate of polystyrene wastes. Combined addition of nanofiller and rubber allows to improve on technological properties of modified polystyrene.

Key words: thermal stability, recycled polystyrene, nanoclay, thermoplastic elastomer.

Введение

В настоящее время проблема переработки отходов полимерных материалов приобретает актуальное значение, поскольку они потенциально являются мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Более того, повторное использование полимеров (рециклинг) позволит решить вопрос отхода от практики захоронения или сжигания отходов пластмасс. Обзор научных источников позволяет сделать выводы о возможности экономической и экологической эффективности использования вторичного полимерного сырья во многих отраслях промышленности, что позволит найти пути рационального применения отходов полимеров. К важнейшим направлениям использования вторичных полимеров следует отнести: изготовление сеток и технологических плёнок для упаковки продуктов и различных товаров; мешков для бытового и промышленного мусора; производство строительных материалов (профили, напольные покрытия и пр.) Таким образом, утилизация изделий и повторное использование вторичного материала является хотя и трудоёмкой, но перспективной задачей [1, 2].

Полистирол (ПС), будучи одним из распространенных термопластов, имеет широкое применение во многих отраслях промышленности: от бытовой техники до пищевой упаковки, на которую приходится большое количество отходов. Каждый год в России образуется около 400 тыс. тонн отходов полистирола, занимающего 5 место по

распространенности в России, и производство которого составляет 550 тыс. тонн в год [3].

В ходе процесса переработки термопластов возможно протекание реакций деструкции, снижающих длину основных цепей и изменяющих структуру полимеров, которые приводят к снижению ряда эксплуатационных свойств будущих изделий. При переработке термопластов наибольшее значение имеют термическая (в инертной и не окислительной атмосфере) и термоокислительная деструкции, которые ускоряются с повышением температуры. Чем выше температура, тем дольше подвергается ее воздействию полимер и чем интенсивнее при этом его контакт с кислородом воздуха, тем интенсивнее протекает термоокислительная деструкция. Важнейшей характеристикой, влияющей на перерабатываемость полимера, является его термостабильность, характеризующая способность материала сохранять свое химическое строение и физические свойства в течение заданного времени при воздействии повышенных температур. Поскольку формование изделий проводят при заданной температуре в течение определенного времени, термостабильность дает возможность определить верхний температурный предел переработки термопластов.

Для повышения качества полимерного сырья, в том числе и вторичного, в настоящее время разработаны различные способы модифицирования полимеров: специальная обработка, введение малых количеств модифицирующих добавок, создание композиций улучшенного качества на основе

рециклированных пластмасс. Перспективно в этом плане введение в материал малых количеств функциональных добавок (порядка 0,1–1,5 мас.%). Однако, при этом возникает проблема равномерного распределения их в полимерной матрице. Следует отметить, что полистирол относится к неполярным полимерам, что позволяет использовать его в качестве удобного модельного объекта при изучении изменений термических параметров полимерной системы в результате модифицирования неорганическими частицам. Таким образом, важнейшими задачами при получении технически ценного полимерного сырья из ПС являются подбор добавок, влияющих на совместимость полимерных компонентов в композиционной системе для повышения ее эксплуатационных свойств [4-6].

Целью работы является изучение технологических свойств вторичного полистирола, наполненного органо-модифицированной наноглиной – монтмориллонитом (ММТ) и стирол-этиленбутилен-стирольным термоэластопластом с привитым малеиновым ангидридом (МСЭБС), выступающим в роли совместителя между нанонаполнителем и полистирольной матрицей. В работе [7] изучено влияние данных добавок на эксплуатационные свойства полимерных отходов. Было обнаружено, что совместное введение монтмориллонита и каучука во вторичный полистирол благоприятно влияет на повышение физико-механических свойств получаемых композиций и позволяет достичь отличного баланса между технологической способностью и улучшенными свойствами разработанных композиций.

Экспериментальная часть

Композиции приготавливали следующим образом: вторичный ПС и модификаторы засыпали в емкость, где смесь перемешивали механическим способом типа «пьяная бочка». Приготовленную композицию помещали в цилиндр двухшнекового экструдера модели TSH-25 фирмы «Nanjing Chuangbo Extrusion Equipment Co», Китай. Экструдирование материала на основе вторичного ПС производили при температуре 180-210 °С. Расплав из головки экструдера выходил в виде стренг (прутков), которые охлаждали в воде и гранулировали при помощи роторной ножевой дробилки.

Определение показателя текучести расплава (ПТР) вторичного ПС и композиций на его основе осуществляли по ГОСТ 11645-2021 на приборе ИИРТ-М с использованием капилляра длиной $(8 \pm 0,025)$ и внутренним диаметром $(2,095 \pm 0,005)$ мм при нагрузке 5,0 кг и температурах 200 и 210 °С. Термостабильность расплава, характеризуемая коэффициентом термостабильности, определяли, как отношение значений ПТР при выдержке 10 и 15 мин к стандартному времени 5 мин при заданной температуре. Полимер считается термостабильным, если значение ПТР изменяется не более, чем на 15% (отношение ПТР находится в интервале 0,85–1,15).

Одним из важных показателей, характеризующий поведение полимера при создании полимерных изделий, является показатель текучести расплава, который определяет оптимальный режим переработки: необходимую температуру, предпочтительный метод переработки полимерного материала и прочие технологические параметры. Однако одно лишь изменение технологических параметров не всегда позволяет решить все возможные проблемы, возникающие при производстве. Например, невозможно переработать конкретный материал в изделие, когда текучесть полимера не дает возможности получить заданное изделие вследствие недоливов материала. В таком случае применяют добавки, понижающие вязкость расплава полимера, за счет чего улучшается процесс переработки и качество итоговых изделий.

На рисунке 1 представлены результаты показателя текучести расплава изученных композиций при трех различных температурах, входящих в практический интервал переработки полистирола: 200 и 210 °С. Показано, что с повышением температуры, значение ПТР увеличивается для всех композиций по сравнению с исходным полистиролом, особенно при увеличении времени выдержки материала в термокамере прибора. Наибольшее значение наблюдается у композиции ПС (вт) + 1% ММТ при 210 °С и выдержке 10 мин, причем дальнейшее увеличение времени выдержки не привело к большему изменению значения ПТР. Введение малеинизированного термоэластопласта и его совместное введение с наноглиной во вторичный полистирол привело к снижению ПТР по сравнению со вторичным полистиролом без добавок, возможно за счет некоторой протекающей частичной деструкции.

Таким образом, модификация вторичного полистирола 1 мас.% ММТ способна улучшить текучесть расплава, тем самым упрощая процесс переработки, предположительно, за счет равномерного распределения полистирола между слоями нанонаполнителя.

Для улучшения процесса переработки композита в изделие очень важна реологическая термостабильность композиций. Известно, что добавки оказывают существенное влияние на термическую деструкцию полимерных материалов, в частности, оцениваемую по времени термостабильности расплава. Вероятно, это влияние может распространяться и на срок эксплуатации модифицированных материалов [5].

Значения коэффициента термостабильности композиций на основе вторичного полистирола представлены в таблице 1. Исходный и вторичный полистирол без добавок обладают пониженной термостабильностью, особенно при повышенной температуре, что побуждает нас использовать добавки, повышающие термоустойчивость.

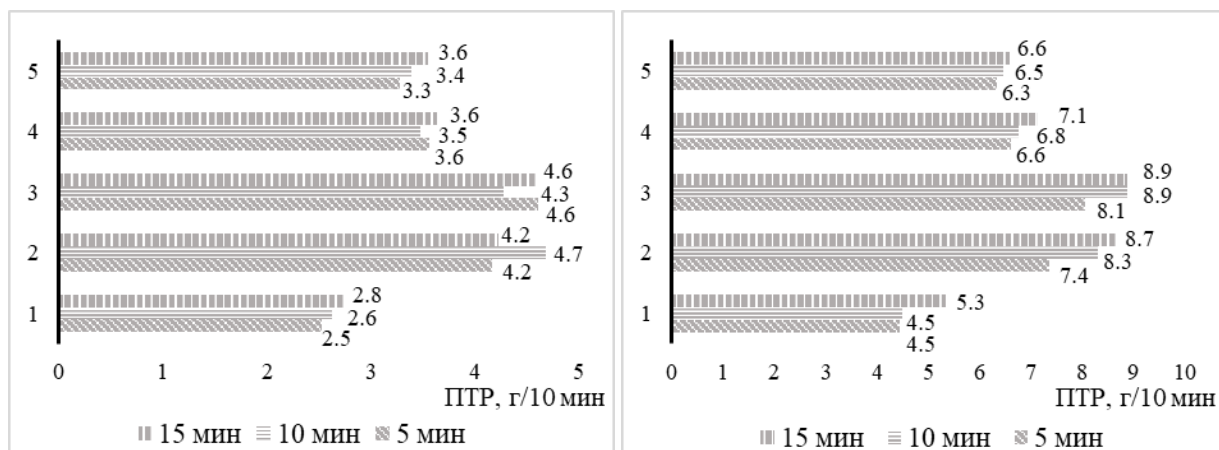


Рис. 1. Значения показателя текучести расплава композиций при температуре 200 °С (слева) и 210 °С (справа) и разном времени выдержки: 1 – ПС (исх); 2 – ПС (вт); 3 – ПС (вт) + 1% ММТ; 4 – ПС (вт) + 5% мСЭБС; 5 – ПС (вт) + 1% ММТ + 5% мСЭБС

Таблица 1. Значения коэффициента термостабильности композиций

Композиция	Температура расплава, °С	Коэффициент термостабильности	
		15 _{мин} /5 _{мин}	10 _{мин} /5 _{мин}
1) ПС (исх)	200	1,09	1,04
	210	1,20	1,01
2) ПС (вт)	200	1,02	1,13
	210	1,18	1,13
3) ПС (вт) + 1% ММТ	200	0,99	0,93
	210	1,10	1,10
4) ПС (вт) + 5% мСЭБС	200	1,02	0,97
	210	1,08	1,02
5) ПС (вт) + 1% ММТ + 5% мСЭБС	200	1,08	1,03
	210	1,04	1,02

При введении модификаторов в матрицу вторичного полистирола термостабильность композиций улучшается, более высокие значения термостабильности наблюдались у композиций ПС (вт) + 1% ММТ и ПС (вт) + 5% мСЭБС, где изменение значений ПТР не превышает 10% при обеих температурах. Совместное введение наноглины и малеинизированного термоэластопласта во вторичный полистирол при 200 °С приводит к снижению термостабильности, а при 210 °С достигается наилучшая термостабильность по сравнению со всеми изученными композициями. В работе [7] было показано, что высокая полярность малеиновых групп в малеинизированном СЭБС улучшает совместимость с ПС, благодаря наличию этилен-бутиленового промежуточного блока в своем строении. Более того, молекулы ПС и мСЭБС способны встраиваться в межслоевое пространство ММТ, что приводит к частичному расслоению структуры и упрощению внедрения внутрь слоев ММТ.

Заключение

Показано влияние модификаторов на повышение технологических свойств композиций на основе

вторичного полистирола. Введение 1 мас.% наноглины во вторичный полистирол приводит к повышению текучести, что улучшает перерабатываемость вторичного полимера. Высокой термостабильности удалось добиться за счет совместного введения ММТ и мСЭБС во вторичный полистирол, что позволяет использовать данную композицию для повышения эксплуатационных свойств вторичного полистирола.

Список литературы

- Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б., Кавокин Е.И., Сакович Д.А. Эффективный подход к созданию современных полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы. – 2008. – №3. – С. 4-14.
- Шаповалов В.М., Григорьев А.Я. Рециклинг и утилизация многокомпонентных полимерных систем на основе вторичных термопластов // Полимерные материалы и технологии. – 2021. – Т. 7, № 3. – С. 6-19.
- Алексеева О.В., Носков А.В., Гусейнов С.С. Термическое поведение композиционных материалов на основе полистирола // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Т. 56, № 3. – С. 227-230.
- Овчинникова В.Л., Бобикова Ю.С., Тарало А.А. Материалы с управляемым сроком службы. Вторичная переработка пластиковых отходов // Синергия Наук. – 2022. – № 75. – С. 240-244.
- Краснов К.В., Чалая Н.М., Осипчик В.С. Модификация смесевых композиций на основе термоэластопластов // Пластические массы. – 2015. – № 9-10. – С. 51-53.
- Абрамушкина О.И., Зайтелло А.А., Ромахова Е.А. Влияние модификаторов на реологические свойства и термостабильность расплавов наполненного мелом ПЭНД // Пластические массы. – 2022. – № 11-12. – С. 22-25.
- Мжачих И.Е., Горбунова И.Ю., Кравченко Т.П., Чалая Н.М., Колыбанов К.Ю., Шишкинская В.А. Влияние добавок термоэластопласта на свойства вторичного полистирола // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 1. – С. 2-5.

УДК 544.23.022

Давидьянц Н.Г., Павлов Д.П., Редькина А.А., Будаев А.В., Кравченко Т.П., Калинина Н.К.

Свойства композиционных материалов на основе полистирола

Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; nekit199dav@gmail.com.

Павлов Даниил Петрович – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;

Редькина Александра Андреевна – ассистент кафедры технологии переработки пластмасс;

Будаев Алексей Витальевич – инженер АО «Обнинское НПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»;

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

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

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

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

Акционерное общество «Обнинское научно производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина»,

Россия, Калужская область, 249035, г. Обнинск, Киевское шоссе, 15.

В статье рассмотрено изменение усадки разработанных композиций на основе вторичного полистирола. Показано, что усадка образцов исследуемых композиций на воздухе возрастает в небольших пределах по сравнению с исходным вторичным полимером, что может говорить о возможности использования деталей из данного композита в изделиях, где требуется стабильность формы.

Ключевые слова: вторичный полистирол, наноглина, термоэластопласты, композиты, усадка.

Properties of composite materials based on polystyrene

Davidyants N.G., Pavlov D.P., Redkina A.A., Budaev A.V., Kravchenko T.P., Kalinina N.K.

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

The article reviews shrinkage change of developed compositions based on recycled polystyrene. It is shown that the shrinkage of samples of the studied compositions in air increases within small limits compared to the initial secondary polymer, which may indicate the possibility of using parts from this composite in products where shape stability is required.

Keywords: recycled polystyrene, nanoclay, thermoplastic elastomers, composites, shrinkage.

Введение

Физико-механические свойства полимерных композиционных материалов определяются равномерностью распределения частиц наполнителя и модификатора, способностью частиц наполнителя к агломерации и термодинамической совместимостью полимера, наполнителя и модификатора, поэтому необходимо установление оптимального технологического режима, способного обеспечить, по крайней мере, высокую равномерность распределения частиц вводимых добавок и подавление способности этих частиц к агломерации. Очевидно, что решить эти задачи возможно варьированием условий и метода переработки композита на основе исходного полимера, наполнителя и модификатора для получения материала с улучшенными физико-механическими свойствами.

Поскольку определенную конфигурацию и размеры изделие принимает в форме, когда полимер находится в расплаве с пониженной плотностью, то последующее охлаждение вызывает изменение объема полимера и соответственно уменьшение линейных размеров изделия, т.е. приводит к появлению усадки. Усадка характеризует уменьшение линейных размеров изделий по отношению к размерам формирующего инструмента.

Из термопластов наибольшей усадкой обладают кристаллические полимеры ввиду того, что у них

велики температурные коэффициенты объемного и линейного расширения. Так, усадка при литье под давлением для некоторых видов термопластов составляет: ПА 0,8 – 2,5 %, ПЭНП 1,5 – 3,0 %, ПЭВП 2,5 – 8 %, ПП 1,3 – 3,5 %. Аморфные же полимеры характеризуются меньшей усадкой, например, ПС 0,4 – 0,6 %, ПВХ 0,5 – 1,0 %, ПММА 0,5 – 1,0 %, АБС 0,4 – 1%. Введение наполнителей в термопласты и реактопласты уменьшает температурные коэффициенты объемного и линейного расширения и снижает усадку. Повышению размерной точности и уменьшению колебания усадки способствует высокая дисперсность наполнителя, равномерность его распределения по объему изделия [1-3].

Полистирол предназначен для упаковки большинства продуктов питания. Данный полимер не обладает такими высокими прочностными характеристиками, как полиолефины или ПВХ, однако он является жестким материалом, в связи с чем получаемые из него изделия отличаются достаточно высокой механической прочностью и точностью размеров. Полистирол среди многих термопластов обладает наименьшей усадкой.

В настоящее время повышаются требования к соблюдению точных размеров литьевых изделий, поскольку все больше расширяется область применения термопластов для изготовления технических деталей с высокой точностью размеров. В связи с этим все большее значение для технологии

литья под давлением приобретают вопросы усадки и допусков при литье [4].

Сравнительно небольшое распространение имеет получение деталей прессованием в обычных гидравлических прессах. Данный способ неэкономичен и требует большого расхода времени, так как при нем необходимо охлаждение пресс-форм до 40 – 50 °С перед выемкой из них изделий. Благодаря низкой температуре размягчения и хорошей текучести полистирола для прессования достаточна температура 116 – 175 °С и давление 59 – 180 кг/см, при этом усадка, как правило, составляет менее 0,02 %. Имеются указания, что прессование применяется для получения листового материала и блоков, которые затем разрезаются на листы на строгальных машинах, применяемых, например, в целлулоидном процессе. Прессование может быть также целесообразным в случае, если необходимо получить большую точность в передаче тонкого рисунка.

В качестве полимерной матрицы в работе был выбран полистирол (ПС), доступный и крупнотоннажный полимер, и его отходы, полученные после формования пищевой пленки. В качестве наполнителя была использована органоглина – монтмориллонит (ММТ). Слоистые силикаты давно показали себя как усиливающие наполнители для многих термопластов, поэтому есть основания полагать их эффективность для повышения физико-механических свойств вторичного полистирола.

Особенностью наполнения термопластов полярными наполнителями является пониженная энергия взаимодействия между матрицей и наполнителем, которая приводит к снижению механических свойств. Для повышения адгезии между матрицей и наполнителем используют модификаторы. В качестве таковых часто выступают термоэластопласты. В связи с этим в данной работе особое внимание уделяется введению в полимерную композицию олигомерных малеинизированных соединений на основе неполярных полимеров. В качестве модификаторов для улучшения совместимости компонентов в композиции на основе ПС и органоглины были использованы термоэластопласты стирол-бутадиен-стирол (СБС) и стирол-этиленбутилен-стирол (СЭБС), а также СЭБС с привитым малеиновым ангидридом (мСЭБС).

В ранее проведенных исследованиях было показано, что наполнение ПС органоглиной при модификации термоэластопластами оказывает существенное влияние на весь комплекс физико-механических свойств получаемых композитов. Совместное введение в композицию модификатора и нанонаполнителя показало интересные закономерности изменения свойств. Высокая полярность малеиновых групп в мСЭБС увеличивает совместимость между наполнителем и полимером, поскольку мСЭБС хорошо совместим со многими полимерами благодаря наличию этилен-бутиленового промежуточного блока в своем строении [5].

Целью работы является изучение усадки композиций вторичного полистирола, наполненного органо-модифицированной наноглиной – монтмориллонитом (ММТ) и термоэластопластами, выступающими в роли совместителя между нанонаполнителем и полистирольной матрицей.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на основе вторичного полистирола, полученного после переработки пищевой упаковки на основе биоксиальноориентированной полистирольной пленки.

Усадку образцов определяли по ГОСТ 18616-80. Усадкой принято называть уменьшение размеров отформованного изделия при его охлаждении по отношению к размерам формы.

Композиции на основе вторичного полистирола получали двумя способами:

1. После механического смешения смеси ПС с ММТ и/или СБС/СЭБС в специальном смесителе и экструдировали на одношнековом экструдере. Полученные гранулы прессовали и получали пластины длиной 12 см и шириной 1 см. Образцы в виде пластинок для измерения усадки получали путем прессования при температуре 170 – 180 °С и давлении 100 МПа. Испытания образцов проводились не ранее, чем через 16 ч с момента их изготовления. Размеры образцов измерялись штангенциркулем.

2. В НПО «Пластик» получили на специальном оборудовании композиции из вторичного полистирола: ПС + 1 мас.% ММТ; ПС + 5 мас.% СБС; ПС + 5 мас.% СЭБС; ПС + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% СБС; ПС + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% СЭБС; ПС + 1 мас.% ММТ + 5 мас.% мСЭБС. Из этих композиций на литьевой машине KuASY были отлиты малые бруски размером 50x6x4, на которых определялась усадка.

На рисунке 1 показано изменение усадки прессовочных пластин, находившихся при комнатной температуре в течение 20 дней, причем усадка измерялась в середине пластины.

Как видно из рисунка 1, композиции с нанонаполнителем – ММТ обладают меньшей усадкой, чем исходный вторичный полистирол, даже при хранении в течение 20 дней. Наибольшая усадка наблюдается у образцов вторичного полистирола с введенными каучуками. Поскольку эластомерные сегменты блок-сополимеров являются ненасыщенными, это порождает нестабильность материала. За счет этого, вероятно, усадка данных композиций наибольшая. Совместное введение монтмориллонита с каучуками, особенно при введении СЭБС, позволяет получать композиции с наименьшей усадкой.

По данной диаграмме также видно, что после хранения пластин на воздухе в течение 20 дней усадка возрастает в небольшой степени, а в некоторых случаях даже уменьшается. Особенно это заметно при совместном введении наноглины и каучука СЭБС.

Значение усадки на прессованных пластинах не может быть корректной характеристикой, поскольку

при получении данных композиций не было достаточно равномерного смешения полистирола и добавок и, как следствие, равномерного распределения модификаторов в матрице вторичного полистирола. Поэтому исследование, проведенное на литьевых брусках, композиции которых получались на двухшнековом экструдере, показывают наиболее точные значения изменения усадки.

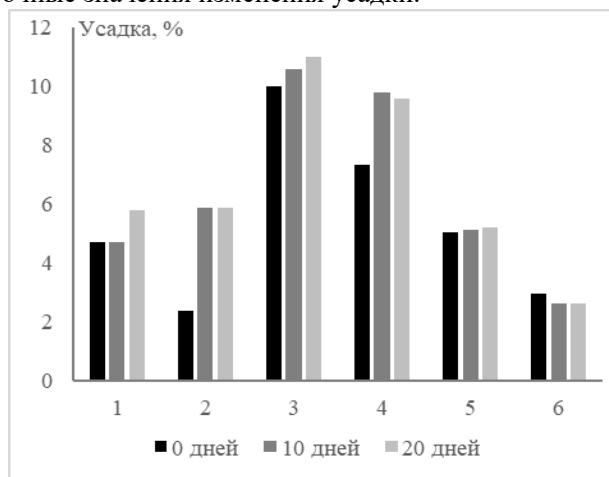


Рис. 1. Изменение усадки прессованных пластин:
1 – ПС; 2 – ПС + 1% ММТ;
3 – ПС + 5% СБС; 4 – ПС + 5% СЭБС; 5 – ПС + 5% ММТ + 5% СБС; 6 – ПС + 5% ММТ + 5% СЭБС.

В таблице 1 показаны значения усадки литьевых брусков для изученных композиций, измеренная в течение 30 дней их хранения при комнатной температуре. Образцы получены по второму способу (литьё образцов на двухшнековом экструдере). Длина формы – 50 мм, усадка вторичного полистирола после выемки из формы и охлаждения – 0,18 %.

Таблица 1. Усадка литьевых брусков

Партии	Усадка, %		
	Исходная	После 10 дней	После 20 дней
ПС	0,18	0,24	0,29
ПС + 1% ММТ	0,15	0,21	0,27
ПС + 5% СБС	0,08	0,18	0,24
ПС + 5% СЭБС	0,12	0,16	0,25
ПС + 1% ММТ + 5% СБС	0,15	0,19	0,28
ПС + 1% ММТ + 5% СЭБС	0,18	0,21	0,26
ПС + 1% ММТ + 5% мСЭБС	0,14	0,17	0,21

Как видно из представленных результатов, величина усадки литьевых образцов увеличивается незначительно в процессе хранения, причем она максимальна при введении каучуков, что возможно говорит о формировании более подвижной структуры композита. Совместное введение нанонаполнителя и каучука позволяет практически сохранить размеры образцов.

Заключение

Показано, что усадка разработанных композиций возрастает в небольших пределах по сравнению с исходным вторичным полимером, что может говорить о возможности использования деталей из наполненного модифицированного полистирола, полученного из отходов данного полимера, в изделиях, где требуется стабильность формы образцов, что представляет значительный практический интерес для изготовления упаковочных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Борисовская Е.М., Карманова О.В., Щербакова М.С., Калмыков В.В. Исследование физико-механических и оптических свойств ПММА при введении вторичного полимера // Вестник ВГУИТ. – 2017. – Т.79. – №1. – С. 264-270.
2. Серова В.Н., Загидуллин А.И. Термическая усадка полимерных упаковочных пленок и ее влияние на качество нанесенных на них красочных покрытий // Клеи. Герметики. Технологии. – 2019. – № 1. – С. 37-42. – DOI 10.31044/1813-7008-2019-0-1-37-42.
3. 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 // Успехи в химии и химической технологии. – Том XXXIII. – 2019. – № 6. – С. 79-81.
4. Муллина Э.Р., Чупрова Л.В. Выбор технологических параметров для производства термоусадочной плёнки // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 11-3. – С. 384-387.
5. Мжачих И.Е., Горбунова И.Ю., Кравченко Т.П., Чалая Н.М., Колыбанов К.Ю., Шишкинская В.А. Влияние добавок термоэластопласта на свойства вторичного полистирола // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 1. – С.26-31.

УДК 677.46

Домантович А.В., Костромина Н.В.

Влияние режимов формования на свойства композиционного материала на основе фенолформальдегидной смолы

Домантович Арина Викторовна – студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; arina.d@bk.ru,

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

В статье рассмотрены режимы формования фенолформальдегидного волокнита методом прессования. Изучено влияние продолжительности выдержки при повышенной температуре в пресс-форме на деформационно-прочностные свойства волокнита. Проведена оптимизация температурного режима формования полимерного композиционного материала на основе фенолформальдегидной смолы.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, волокнит, фенолформальдегидная смола, деформационно-прочностные свойства.

Influence of molding modes on the properties of a composite material based on phenol-formaldehyde resin

Domantovich A.V., Kostromina N.V.

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

The article considers the modes of molding phenol-formaldehyde fiber reinforced concrete by pressing. The effect of holding time at an elevated temperature in a mold on the deformation-strength properties of fiber reinforced concrete has been studied. Optimization of the temperature regime for molding a polymer composite material based on phenol-formaldehyde resin was carried out.

Key words: polymer composite materials, fibrous material, phenol-formaldehyde resin, deformation-strength properties.

Введение

В настоящее время широкое распространение получают полимерные композиционные материалы, которые успешно используются в различных областях. Армированные волокнистые композиционные материалы, обладающие высокими показателями удельной прочности и модуля упругости, применяются в авиационной, ракетно-космической, военной промышленности и имеют большой спрос [1].

Одним из перспективных полимерных композиционных материалов является углепластик со своими уникальными свойствами. Углеродные материалы и изделия из них встречаются в самых различных областях: авиации, машиностроении, строительстве, атомной промышленности. Углепластики интенсивно внедряются в мир каждого человека и применяются в бытовых приборах, интерьере, спортивной экипировке [2].

На физико-механические характеристики композита влияют как структура, тип и марка выбранного наполнителя и полимерной матрицы, так и метод формования. Углепластики на основе фенолформальдегидной смолы имеют небольшой вес, высокую прочность, низкое тепловое расширение, являются коррозионно- и термостойкими [3, 4].

Прессование – это технологический процесс получения изделий из полимерных материалов, состоящий в пластической деформации материала при воздействии на него давления и температуры с последующей его фиксацией в пресс-форме.

Компрессионное прессование является простым и удобным методом получения полимерных

материалов. Этот метод применяется при переработке пресс-порошков, волокнитов, слоистых пластиков. Технология процесса получения изделия заключается в загрузке пресс-материала, формовании изделия и отверждении непосредственно в пресс-форме, конструкция которой соответствует форме детали [5-7]. Для того, чтобы не наступило преждевременное отверждение материала, необходимо создать перепад температур в 10-15 °С в загрузочной камере пресс-литьевой форме, между обложкой и оформляющей полостью. Предварительно нагретую навеску материала помещают в матрицу. Пресс-форма закрывается пуансоном и устанавливается на обогревательной плите пресса, затем подвижную плиту опускают. Удельное давление прессования определяется профилем детали, конструкцией пресс-формы, предварительным подогревом, методом переработки, текучестью и характером наполнителя. Для определения фактического давления используют формулу (1):

$$P_m = \frac{P_{уд} \cdot f_{пр}}{k \cdot F_{пл}}, \quad (1)$$

где P_m – фактическое давление, кгс/см²;

$P_{уд}$ – удельное давление на материал при прессовании, кгс/см²;

$f_{пр}$ – площадь горизонтальной проекции детали или загрузочной камеры пресс-формы, см²;

$F_{пл}$ – площадь поперечного сечения плунжера пресса;

k – коэффициент полезного действия гидравлического пресса.

Затем образец выдерживают в пресс-форме под давлением, нагревая ее в течение времени,

установленного при отработке оптимального режима изготовления данной детали. После выдержки пресс-форму переносят на рабочий стол, разнимают с помощью разъемных инструментов и извлекают образец.

Экспериментальная часть

Для изготовления образцов использовали прессовочный волокнистый материал. Пресс-материал изготовлен в виде неориентированных углеродных волокон длиной от 10 до 60 мм, пропитанных фенолформальдегидным связующим на основе смолы новолачного типа СФ-010 с уротропином. Цвет материала – черный с различными оттенками. Материал предназначен для изготовления изделий методом компрессионного и трансферного прессования.

Процесс изготовления образцов происходил в гидравлическом прессе. Материал, находящийся под давлением в нагретой форме, плавился, заполнял все формующее пространство и выдерживался до полного отверждения при повышенной температуре и давлении. Происходящая в олигомерной фазе химическая реакция образования пространственной структуры обеспечивала переход пресс-материала в неплавкое состояние и формование изделия. При этом процесс прессования характеризуется тремя основными показателями: температурой, давлением и временем выдержки. Изменение этих технологических параметров сказывается не только на длительности технологического цикла прессования, но и на качестве готовых изделий.

Важной технологической характеристикой, определяющей конкурентоспособность прессовочных материалов, является температурный режим их формования, в частности продолжительность выдержки при формовании изделия в пресс-форме. Исследование физико-механических свойств проводили на образцах, изготовленных из отпрессованных плит размером 240×240×6 мм.

На рисунках 1 и 2 приведены деформационно-прочностные свойства материала, отформованного при разной продолжительности выдержки (давление 30 МПа).

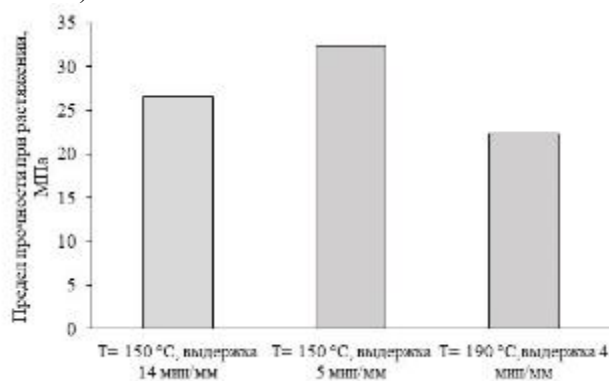


Рис. 1. Зависимость предела прочности при растяжении от разной продолжительности выдержки образцов в пресс-форме.

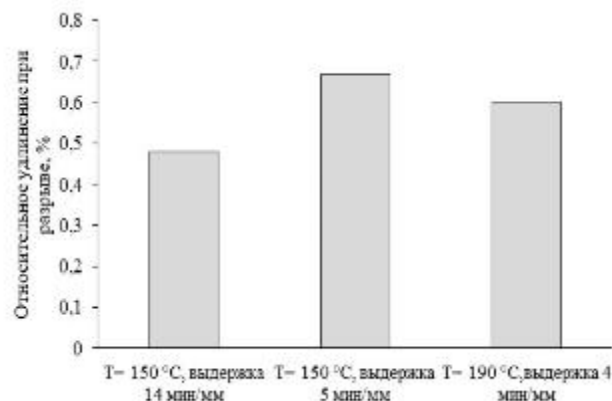


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения при разрыве от разной продолжительности выдержки образцов в пресс-форме.

При уменьшении продолжительности выдержки с 14 мин/мм до 5 мин/мм при $T = 150\text{ °C}$ наблюдается возрастание предела прочности при растяжении на 5,9 МПа, относительного удлинения на 0,19 %. При повышении температуры со 150 °C до 190 °C и снижении выдержки с 5 мин/мм до 4 мин/мм наблюдается снижение предела прочности при растяжении на 10,1 МПа и незначительное изменение относительного удлинения.

На рисунке 3 представлено изменение разрушающего напряжения при изгибе образцов, отформованных при разной продолжительности выдержки в пресс-форме (давление 30 МПа).

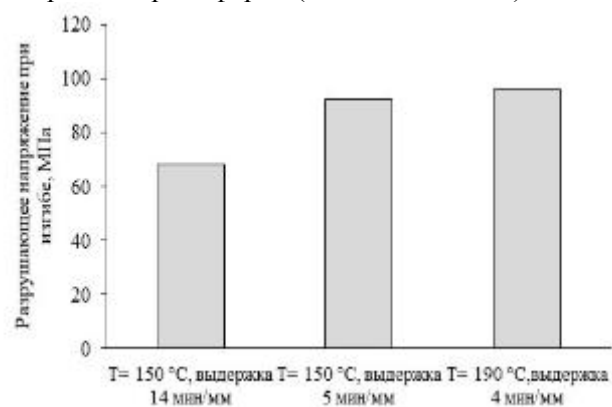


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения при изгибе от разной продолжительности выдержки образцов в пресс-форме.

При уменьшении продолжительности выдержки с 14 мин/мм до 5 мин/мм при $T = 150\text{ °C}$ наблюдается увеличение разрушающего напряжения при изгибе на 24 МПа. При повышении температуры со 150 °C до 190 °C и снижении выдержки с 5 мин/мм до 4 мин/мм разрушающее напряжение практически не меняется.

Исследование поведения полуфабриката при прогреве перед прессованием показало, что материал необходимо перерабатывать в изделия после предварительной сушки. При этом качество отформованных плоских образцов улучшается. Вздутый и расслоенный при распрессовке не наблюдалось.

Заключение

В ходе проделанной работы произведено исследование влияния режимов формования на комплекс свойств наполненных углеродным волокном композитов на основе фенолформальдегидной смолы. Результаты испытаний показали, что физико-механические свойства материала, отвержденного при температуре 150 °С и при температуре 190 °С, практически одинаковы.

Рекомендуемый режим прессования: $T = 150$ °С, продолжительность выдержки 5 мин на 1 мм толщины. Давление прессования от 25 до 35 МПа, время выдержки под давлением (20 ± 2) мин. По завершению цикла формования снимается давление, распрессовывается форма и извлекается образец. Полученный образец направляется в сушильный шкаф для проведения термообработки.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.
2. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения //

Успехи в химии и химической технологии. –2019. –Т. 33. –№ 6 (216). –С. 62-64.

3. Застрогина О.Б., Синяков С.Д., Серкова Е.А. Материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. – 2021. – № 10 (104). – С.58-66.

4. Самойлов В.М., Будник Д.А., Тарасов К.А., Фатеева М.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В., Ельчанинова В.А., Конюшенков А.А. Свойства пресс-волоконитов на основе вязкого углеродного волокна и фенолформальдегидных смол разных типов // Пластические массы. – 2022. – № 11-12. – С. 26-29.

5. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. – 2017. – № 2. – С. 96-114.

6. Малаховский С.С., Дроздова А.А., Костромина Н.В. Аспекты технологии пропитки армирующих наполнителей полимерным связующим // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 6 (255). – С. 71-73.

7. Гарнова А.В., Машкова С.С., Костромина Н.В. Технологические особенности производства текстолита на основе фенолформальдегидных смол // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 6 (216). – С. 18-20.

УДК 541.64:547.1'128

Есин А.С., Карпова Е.А., Бредов Н.С., Киреев В.В.

Ацидогидролитическая сополиконденсация винилтриметоксисилана и фенилтриметоксисилана

Есин Андрей Сергеевич – главный специалист управления научных и технологических проектов; esin.a.s@muctr.ru. Карпова Екатерина Андреевна – аспирант кафедры химической технологии пластических масс; Бредов Николай Сергеевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии пластических масс; Киреев Вячеслав Васильевич – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс получения растворимых винилсодержащих олигосилесквиоксанов методом ацидогидролитической поликонденсации винилтриметоксисилана и фенилтриметоксисилана в присутствии уксусной кислоты. Полученные соединения охарактеризованы при помощи ^1H и ^{29}Si ЯМР-спектроскопии, описаны типы силесквиоксановых структур в конечном продукте.

Ключевые слова: полимеры, поликонденсация, силоксаны, силесквиоксаны, кремнийорганические соединения.

Acidohydrolytic copolycondensation of vinyltrimethoxysilane and phenyltrimethoxysilane

Esin A.S., Karpova E.A., Bredov N.S., Kireev V.V.

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

The article considers the process of obtaining vinyl-containing oligosylsesquioxanes by acidohydrolytic polycondensation of vinyltrimethoxysilane and phenyltrimethoxysilane in the presence of acetic acid. The resulting compounds are characterized by ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy, and the types of silsesquioxane structures in the final product are described.

Key words: polymers, polycondensation, siloxanes, silsesquioxanes, organosilicon compounds.

Введение

Как известно, олиго- и полисилесквиоксаны традиционно получают методом гидролитической поликонденсации (ГПК). Однако использование этого метода не всегда удобно из-за значительной длительности процесса (в некоторых случаях – 3-6 мес.) и необходимости использовать большое количество растворителя. В случае трифункциональных силанов для осуществления ГПК с высокой степенью завершенности их концентрация в растворе обычно не превышает 5%.

За последние 20 лет опубликовано значительное число работ, посвященных альтернативным методам синтеза олиго- и полисилесквиоксанов, среди которых хорошо зарекомендовал себя метод ацидогидролитической поликонденсации (АГПК). Он отличается высокой скоростью процесса и позволяет получать олиго- и полисилоксаны без использования растворителя. В некоторых работах методом АГПК были получены силесквиоксановые смолы, включение которых в полимерный материал способствует улучшению его механических свойств (таких как

прочность, модуль упругости), термо-, тепло- и хемостойкости.

Термин «силесквиоксан» относится ко всем структурам с эмпирической формулой $\text{RSiO}_{1.5}$, где R может представлять собой атомы водорода, либо алкильные, алкиленовые, арильные, ариленовые и прочие оргофункциональные группы. Силесквиоксаны включают в себя случайные, лестничные, клеткоподобные полностью и не полностью конденсированные структуры (рисунок 1).

При анализе взаимодействия оргоалкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты было установлено, что процесс может протекать с полной конверсией алкоксисилильных групп в составе полифункциональных олигомеров или их смесей с алкоксисиланами. При этом уксусная кислота является активной средой реакции. Принципиальным отличием активной среды от органических растворителей является то, что она не только растворяет исходные реагенты и образующиеся продукты реакции, но и является сореагентом.

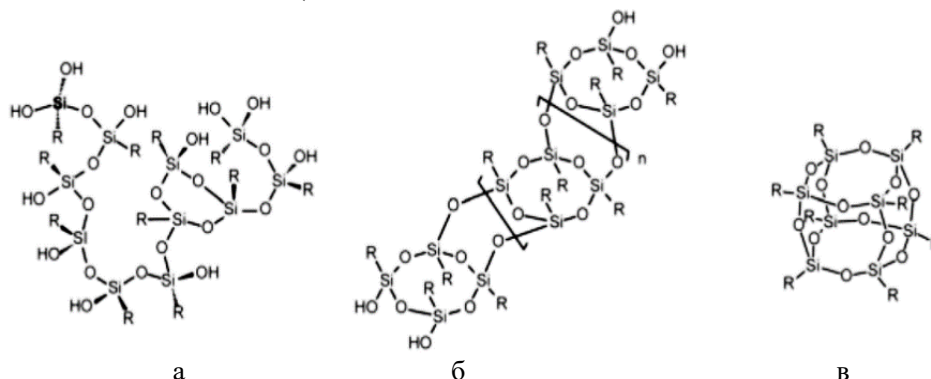


Рис.1. Олигоорганосилесквиоксаны случайной (а), лестничной (б) и клеткоподобной (в) структуры.

Первые олигомерные органосилесквиоксаны, $(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_n$, были выделены вместе с другими летучими соединениями Scott в 1946 г. путем термоллиза полимерных продуктов, полученных из сополимера метилтрихлорсилана и сополимера диметилхлорсилана [1]. Несмотря на то, что развитие химии силесквиоксанов длится более полувека, интерес к этой области продолжает расти. В обзоре [2] рассмотрены структуры, свойства и применение лестничных полифенил- (ПФССО), полиметил-, полигидридсилесквиоксанов (рисунок 16). ПФССО обладают превосходной термической стабильностью и проявляют окислительную стойкость даже при температурах выше 500°C . Кроме того, эти лестничные полимеры обладают хорошими изолирующими свойствами и газопроницаемостью. Поэтому лестничные полисилесквиоксаны могут применяться при изготовлении фоторезистивных покрытий для электроники и оптических устройств, многослойных диэлектриков и защитных покрытий для полупроводниковых приборов, жидкокристаллических дисплейных элементов, покрытий из оптических волокон, газоразделительных мембран, связующих для керамики [3].

При анализе взаимодействия оргоалкоксисиланов с избытком безводной уксусной кислоты было установлено, что процесс может протекать с полной конверсией алкоксисилильных групп в составе полифункциональных олигомеров или их смесей с алкоксисиланами. При этом уксусная кислота является активной средой реакции. Принципиальным отличием активной среды от органических растворителей является то, что она не только растворяет исходные реагенты и образующиеся продукты реакции, но и является сореагентом.

Полиэдральные винилсодержащие олигосилесквиоксаны находят широкое применение в различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства, электронике и т.д. Винилсилесквиоксаны, имеющие полностью конденсированную кубическую структуру $\text{Si}_8\text{O}_{12}(\text{CH}=\text{CH}_2)_8$, могут быть использованы в реакциях присоединения, метатезиса [4]. Кроме того, олиговинилсилосканы находят широкое применение для модификации кремнийорганических каучуков и смол. Как правило, в своей структуре они содержат полидиметилсилоскановый фрагмент с винильными группами на концах, участвующих в реакциях отверждения [5,6].

В работе [7] описывается использование поливинилсилосканов в качестве слепочных материалов в стоматологии. Они также используются в фиксированных и съемных протезах, оперативной стоматологии, имплантологии [8]. Такие системы для отверждения, как правило, являются двухкомпонентными, и для получения конечного изделия необходимо смешать соответствующие компоненты, взаимодействующие в присутствии платиновых катализаторов.

Таким образом, винилсодержащие олигосилесквиоксаны находят широкое применение в различных областях промышленности, медицины, сельского хозяйства, электронике и т.д. и являются интересным и перспективным объектом исследований.

Экспериментальная часть

Ацидогидролитическая поликонденсация винилтриметоксисилана (на примере мольного соотношения $\text{VTMC}:\text{CH}_3\text{COOH} = 1:1,25$)

Ацидогидролитическую поликонденсацию винилтриметоксисилана (VTMC) в присутствии уксусной кислоты проводили по следующей методике. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, ловушкой-приемником Дина-Старка и обратным холодильником последовательно загружали 5 г (0,034 моль) VTMC, 2,55 г (0,042 моль) ледяной уксусной кислоты, 0,024 г (0,00024 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95°C в течение 10 часов. Степень завершенности реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся жидкости в ловушке Дина-Старка. После окончания процесса легколетучие компоненты отгоняли на роторно-вакуумном испарителе при температуре 80°C и остаточном давлении 5 мм.рт.ст. Получали 2,44 г белого стеклообразного продукта (выход 49%).

Ацидогидролитическую сополиконденсацию винилтриметоксисилана в присутствии уксусной кислоты при их мольных соотношениях 1:0,5; 1:1; 1:75 и 1:3 проводили по аналогичной методике.

Ацидогидролитическая сополиконденсация винилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом (на примере мольного соотношения $\text{FTMC}:\text{VTMC} = 1:1$).

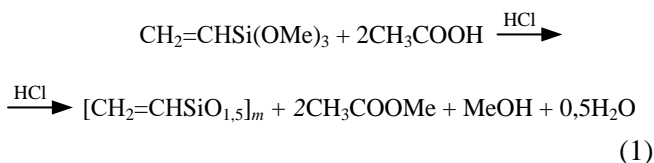
В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, ловушкой-приемником Дина-Старка и обратным холодильником последовательно загружали 7,5 г (0,038 моль) FTMC, 5,6 г (0,038 моль) VTMC, 9,1 г (0,15 моль) ледяной уксусной кислоты, 0,054 г (0,0005 моль) соляной кислоты и перемешивали реакционную смесь при 95°C в течение 10 часов. Степень завершенности реакции контролировали по количеству сконденсировавшейся жидкости в ловушке Дина-Старка. После окончания процесса продукт реакции растворяли в хлороформе и промывали от остатков исходных веществ раствором NaHCO_3 до нейтральной среды. Полученный раствор сушили Na_2SO_4 , фильтровали и отгоняли растворитель. Получали 7,85 г белого стеклообразного продукта (выход 84%).

Ацидогидролитическую сополиконденсацию винилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом при их мольных соотношениях 1:2, 1:3, 1:7 в присутствии уксусной кислоты проводили по аналогичной методике.

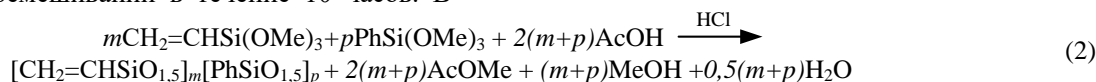
Использование винилтриметоксисилана в данной работе в качестве мономера для реакций АГПК обусловлено тем, что силесквиоксаны, содержащие в своей структуре винильные группы, можно

использовать для получения шшитых кремнийорганических резин и для реакций отверждения кремнийорганических полимеров и олигомеров.

Реакцию ацидогидролитической поликонденсации ВТМС в среде уксусной кислоты на примере мольного соотношения 1:2 можно представить схемой (1):



АГПК проводили при температуре 95 °С и постоянном перемешивании в течение 10 часов. В



Мольное соотношение ВТМС:ФТМС варьировали от 1:1 до 1:7 (таблица 1). Полученные продукты хорошо растворяются в хлороформе при использованных в данной работе мольных соотношениях исходных реагентов.

Таблица 1. Данные о выходах, степени завершенности (СЗ) реакций, результатах ¹Н ЯМР анализе продуктов АГПК при различных мольных соотношениях ВТМС и ФТМС

№ опыта	Мольное соотношение ВТМС : ФТМС	Соотношение интегральных интенсивностей сигналов протонов винильных и фенильных фрагментов в спектрах ¹ Н ЯМР	Выход, %
1	1 : 1	1 : 1,12	84
2	1 : 2	1 : 2,01	74
3	1 : 3	1 : 3,09	66
4	1 : 7	1 : 6,44	74

Для идентификации полученных соединений был проведен анализ ¹Н ЯМР продуктов АГПК, полученных при различных мольных соотношениях ВТМС и ФТМС.

Продукты ацидогидролитической сополиконденсации ВТМС с ФТМС были проанализированы с помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии. Так, в ¹Н ЯМР спектре продукта совместной АГПК ВТМС и ФТМС при их мольном соотношении 1:1 наблюдаются целевые сигналы продукта соацидолиза в области 7–8 м.д., соответствующие сигналам протонов фенильных фрагментов, в области 5,6–6,3 м.д., соответствующие сигналам протонов винильных фрагментов и в области 3–5 м.д., характеризующие протоны в Si-OH и SiOCH₃-группах. Наличие Si-OH и Si-OCH₃-групп предполагает образование не полностью конденсированных силесквioxановых структур (рисунок 2):

результате реакций при различных мольных соотношениях были получены нерастворимые гелеобразные продукты.

Образование гелей обусловлено образованием трёхмерных структур, возможным благодаря малым размерам винильной группы. В связи с этим в последующих синтезах проводили совместную ацидогидролитическую поликонденсацию винилтриметоксисилана с фенилтриметоксисиланом с целью уменьшения вероятности гелеобразования и получения растворимого продукта.

Реакцию ацидогидролитической сополиконденсации ВТМС с ФТМС в среде уксусной кислоты проводили при температуре 95°С в течение 10 ч по схеме (2):

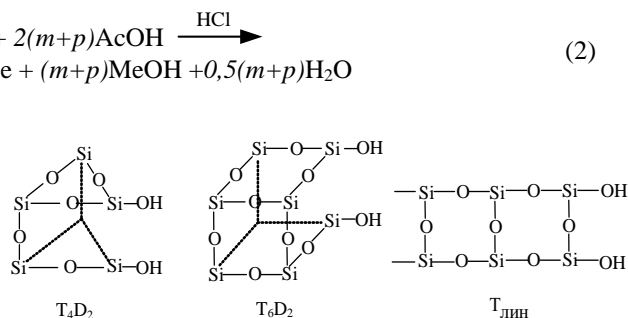


Рис.2. Не полностью конденсированные силесквioxановые структуры.

Соотношения интегральных интенсивностей сигналов протонов фенильных и винильных фрагментов в продуктах АГПК составили 1,57:1, что соответствует мольному соотношению этих фрагментов, равному 1,12:1, которое коррелирует с мольным соотношением исходных силанов (ВТМС:ФТМС = 1:1) (таблица 1).

Интересным фактом является то, что в АГПК при мольных соотношениях силанов, близких к 1:1, наблюдается образование олигосилесквioxанов с большим содержанием ненапряженных структур (типа T₈ и более высокомолекулярных) (рисунок 3).

С увеличением содержания ФТМС в исходной смеси количество ненапряженных структур падает и для мольного соотношения ВТМС:ФТМС = 1:7 соотношение ненапряженных и напряженных структур составляет 1.19.

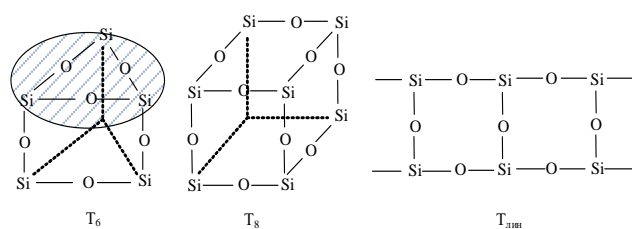


Рис.3. Напряженный фрагмент в структуре T₆ и ненапряженные (T₈ и T_{лин}) силесквioxановые структуры.

В ²⁹Si ЯМР спектре продукта согидролиза (рисунок 4) наблюдаются два интенсивных

уширенных сигнала в области $-67 \div -71$ м.д. и $-76 \div -82$ м.д., соответствующие силесквиоксановым Т-звеньям в напряжённых (типа T_6) и ненапряжённых (типа $T_8 \div T_{лин}$) структурах. Незначительные по интенсивности сигналы в области $-65,5$ м.д. соответствуют не полностью конденсированным структурам T_4D_2 , а в области -72 м.д. – структурам $T_6D_2 - T_{лин}D_2$. Вклад в значительное уширение сигналов вносит смещение в химических сдвигах фрагментов с фенильными и винильными группами, практически для всех структур не превышающее $0,5-1$ м.д. Таким образом, сигналы соответствующих структур с фенильными и винильными фрагментами не расщепляются, а происходит их уширение.

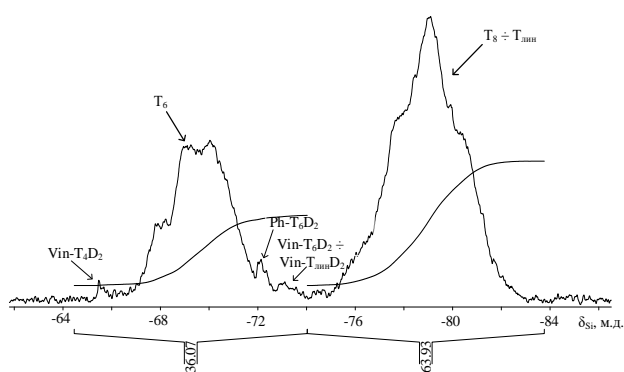


Рис. 4. ^{29}Si ЯМР спектр продукта ацидогидролитической поликонденсации ВТМС и ФТМС при их мольном соотношении 1:1.

Полученные олиговинилсилоксаны могут быть использованы в качестве модификаторов кремнийорганических каучуков и смол для получения композиционных материалов с улучшенными механическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного

задания, проект FSSM-2023-0007. Исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Scott D.W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes ¹ // J. Am. Chem. Soc. 1946. Vol. 68. № 3. P. 356–358.
2. Ahmed N. et al. Nano-engineering and micromolecular science of polysilsesquioxane materials and their emerging applications // J. Mater. Chem. A. 2019. Vol. 7. № 38. P. 21577–21604.
3. Rathnayake H., White J., Dawood S. Polysilsesquioxane-based organic-inorganic hybrid nanomaterials and their applications towards organic photovoltaics // Synthetic Metals. 2021. Vol. 273. P. 116705.
4. Zhang C.-G., Yu S.-Y., Zhang Q. Structures, Stabilities and Electronic Properties of Nanobuilding Blocks Vinyl Silsesquioxanes: A Density Functional Theory Study // Jnl of Comp & Theo Nano. 2014. Vol. 11. № 9. P. 1903–1909.
5. Grzelak M., Frackowiak D., Marciniak B. Vinyl-Functionalized Silsesquioxanes and Germasilsesquioxanes // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 2017. № 27. P. 3337–3342.
6. Žak P., Pietraszuk C. Application of olefin metathesis in the synthesis of functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) and POSS-containing polymeric materials // Beilstein J. Org. Chem. 2019. Vol. 15. P. 310–332.
7. Apinsathanon P. et al. Penetration and Tensile Strength of Various Impression Materials of Vinylsiloxanether, Polyether, and Polyvinylsiloxane Impression Materials // Eur J Dent. 2022. Vol. 16. № 02. P. 339–345.
8. Dogan S. et al. Clinical efficacy of polyvinyl siloxane impression materials using the one-step two-viscosity impression technique // The Journal of Prosthetic Dentistry. 2015. Vol. 114. № 2. P. 217–222.

УДК 678.5.02:539.3

Жиронкина Н.В., Ивашкина В.Н., Шишкинская В.А., Горбунова И.Ю., Корохин Р.А.

Изучение поверхностных явлений в армированных модифицированных эпоксидных смолах

Жиронкина Наталия Викторовна, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс; ashatan.94@mail.ru.

Ивашкина Вера Николаевна, ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс; Шишкинская Вероника Александровна, аспирант 1 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; Горбунова Ирина Юрьевна, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой технологии переработки пластмасс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Корохин Роман Андреевич, к.х.н., научный сотрудник отдела полимеров и композиционных материалов лаборатории армированных пластиков ИХФ РАН; ФГБУН ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Косыгина, д.4.

В работе изучены адгезионные свойства разработанных композиций на основе армированной эпоксидной смолы, модифицированной термопластичным полимером-полисульфоном. Рассчитана адгезионная прочность композиций к модельным волокнам. Изученные адгезионные характеристики позволили рекомендовать количество модификатора в эпоксидной матрице.

Ключевые слова: эпоксидная смола, полисульфон, волокна, смачивание, адгезионная прочность.

Study of surface phenomena in reinforced modified epoxy resins

Zhironkina N.V.¹, Ivashkina V.N.¹, Shishkinskaya V.A.¹, Gorbunova I.Yu.¹, Korohin R. A.²

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

² Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia

The adhesive properties of the developed compositions based on reinforced epoxy resin modified with a thermoplastic polymer-polysulfone are studied. The adhesive strength of the compositions to the model fibers is calculated. The calculated adhesive characteristics allowed us to recommend the amount of modifier in the epoxy matrix.

Keywords: epoxy resin, polysulfone, fibers, wetting, adhesive strength.

Введение

Важнейшим результатом развития материаловедения в XXI в. являются полимерные композиционные материалы (ПКМ). Без них невозможно создание высокопрочных композитных конструкций, используемых в строительстве, промышленности, сельском хозяйстве. Одним из наиболее применяемых типов ПКМ для получения конструкционных полимерных материалов являются эпоксидные смолы, которые были завезены на коммерческий рынок с конца 1940-х годов и получили высокий спрос и распространение. Это можно объяснить главным образом отличным балансом механических и физических свойств, которые они обеспечивают, наряду с простотой производства и переработки. Одним из важных преимуществ эпоксидных смол является их универсальность. В них могут быть введены различные доступные модификаторы, наполнители и волокна, вследствие этого баланс их свойств может быть адаптирован к большому количеству промышленных применений [1–2].

Эпоксидные смолы составляют большой процент от количества используемых материалов из-за их превосходной адгезии к различным субстратам, их низкой усадкой при отверждении и простотой обработки. Было замечено, что термореактивные и термопластичные материалы могут успешно сочетаться, чтобы выявить лучшие свойства каждой

системы. При высоких количествах термопласта в термореактивной матрице, системы могут проявлять прочностные свойства и нечувствительность к растворителям, приближающиеся к свойствам чистого термопласта, сохраняя при этом технологичность термореактивного материала. Правильный выбор термопластов облегчает большое несоответствие модуля и температуры стеклования между эпоксидной смолой и отверждающим агентом [3–4].

Целью работы является изучение адгезионных характеристик к волокнам композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированной полисульфоном марки ПСК-1.

Экспериментальная часть

Исследования проводились на эпоксидиановой смоле ЭД-20, полисульфоне и их смесевых композициях. В качестве основного отвердителя использовался триэтаноламинотитанат в количестве 10 мас.% от массы эпоксидной смолы. В качестве армирующих волокон были выбраны стальная и титановая проволоки в качестве модели. Стальное волокно было взято, прежде всего, из методических соображений: соединения различных связующих с проволокой из-за ее высокой прочности, как правило, разрушаются адгезионно (без разрушения проволоки), даже если площадь изменяется на 1,5-2 десятичных порядка. Известно, что в большинстве случаев, когда изменение прочности сцепления

определяется преимущественно изменением свойств матрицы, закономерности, установленные при использовании в качестве субстрата стальной проволоки, оказываются справедливыми при использовании волокон другой химической природы. Использование стальной проволоки в качестве субстрата позволяет сократить время, необходимое для проведения исследований и выявить общие закономерности, характерные для изучаемой системы.

Смачивание является начальным этапом формирования поверхности раздела в композиционном материале. С точки зрения получения высокопрочных композиционных материалов, обеспечение хорошего смачивания поверхности армирующего наполнителя является необходимым фактором. Преждевременное разрушение может быть обусловлено недостаточным смачиванием армирующего компонента полимером или его ухудшением во время эксплуатации.

Краевой угол смачивания (θ) определяли при помощи катетометра методом «малой капли», основанном на измерении геометрических размеров капли (диаметра основания и высоты), расположенной на горизонтальной поверхности полимерной подложки. Краевой угол смачивания вычисляли по формуле сферической головки. Адгезионная прочность композиции изучалась методом вырыва волокна. При приложении внешней нагрузки к эластичному волокну максимальное сдвиговое напряжение развивается в точке его входа в матрицу. Также в силу имеющихся различий коэффициентов термического расширения волокна и матрицы у поверхности раздела возникают термические напряжения, симметрично распределенные вдоль длины контакта. Реальное распределение сдвигового напряжения в образце представляет собой суперпозицию упругих и термических напряжений.

Поверхностное натяжение и краевой угол смачивания являются важными технологическими характеристиками, поскольку низкие значения краевого угла смачивания могут предопределять хорошие показатели адгезии, а низкие значения поверхностного натяжения улучшают смачивание поверхности наполнителя и диффузию связующего в межволоконное пространство. В таблице 1 представлены значения краевых углов смачивания в зависимости от содержания полисульфона в матрице ЭД-20. Как показано в данных исследованиях, введение ПСК-1 в эпоксидную матрицу практически не оказывает влияния на величину смачивания и на величину поверхностного натяжения.

Таблица 1. Значения косинуса краевого угла смачивания тестовых жидкостей

Конц. ПСК-1	0	5	10	15	20
$\cos\theta_{\text{этиленгликоль}}$	0,57	0,57	0,6	0,57	0,58
$\cos\theta_{\text{вода}}$	0,39	0,39	0,3	0,32	0,31

Адгезионную прочность при вырыве металлической проволоки оценивали по методике, разработанной Институтом химической физики им. Н.Н. Семенова РАН [5]. Полученные образцы испытывали на адгезиометре МАВ-2ТС, с помощью которого определяли усилие F , необходимое для выдёргивания волокна из слоя адгезива, т.е. определялась сдвиговая адгезионная прочность (значение нагрузки разрушения F (в [Н]) в момент выдёргивания волокна из адгезива фиксировалось автоматически на компьютере). Измерения проводили при постоянной скорости нагружения, равной 1 Н/с.

Прочность сцепления волокон с полимерной матрицей во многом определяет прочностные характеристики разрабатываемых волокнистых полимерных композитов. В связи с этим, изучение адгезии связующего к поверхности волокна представляет собой важный этап разработки композиционных материалов. В данной работе изучались изменения адгезионной прочности при выдержке образцов в воде, поскольку композиты на основе ЭД-20 могут использоваться в различных экстремальных условиях. Обычно исследования адгезии связующего проводятся на проволоке марки «сталь 3», т.к. доказано, что поверхностная энергия стали близка к поверхностной энергии стекла, поэтому оценка адгезии связующего к стали имеет смысл. Однако, при длительном пребывании в воде, сталь ржавеет, поэтому оценить адгезию невозможно. В связи с этим были предприняты исследования адгезии связующего к проволокам из титана и нихрома (рис. 1).

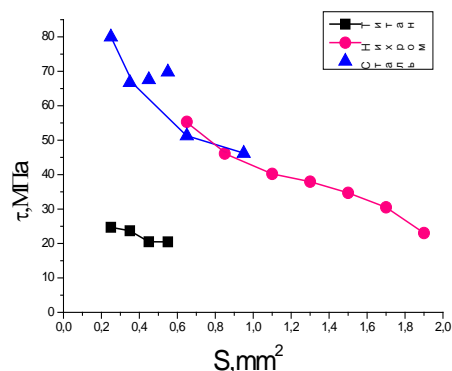


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности от площади поверхности контакта адгезив-субстрат с использованием проволоки различного состава.

Для дальнейшей работы была выбрана проволока из титана, т.к. она удовлетворяла требованиям исследования. Низкие показатели адгезионной прочности по сравнению с проволоками из нихрома и стали не влияют на оценку прочности после выдержки образцов в воде.

На рисунке 2 представлены подобные зависимости для композиций, модифицированных полисульфоном.

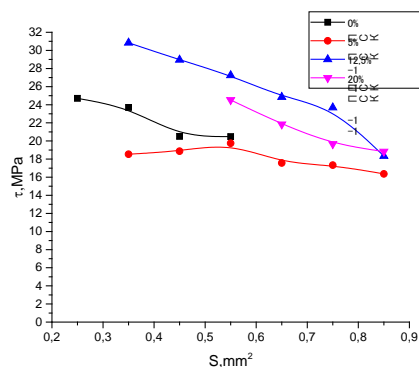


Рис. 2. Зависимости адгезионной прочности от площади контакта адгезив-субстрат при различном содержании ПСК-1 в эпоксидной матрице.

Как видно приведенных зависимостей наилучшие результаты наблюдаются при содержании в эпоксидной матрице ПСК-1, равном 12,5%.

На рисунке 3 представлена зависимость адгезионной прочности от концентрации модификатора при разной продолжительности выдержки образцов в воде.

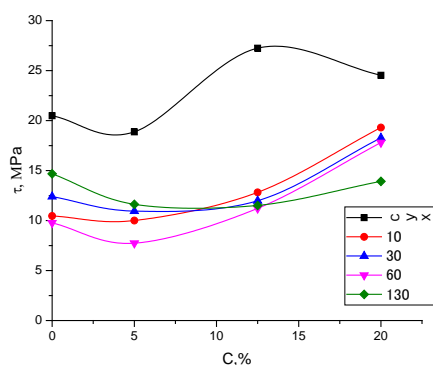


Рис. 3. Зависимость адгезионной прочности от концентрации ПСК-1 для разной продолжительности выдержки образцов в воде (дни, $S=0,5$ мм²).

Полученные закономерности являются наглядным подтверждением того, что для композиций с небольшим содержанием

модификатора выдержка в воде приводит к снижению адгезионной прочности.

Заключение

Проведенные исследования показали возможность разработки армированных композиций на основе модифицированной полисульфоном эпоксидной смолы. Рассчитанная адгезионная прочность к модельным волокнам позволила определить оптимальное количество модификатора в эпоксидной матрице. Было выявлено, что более высокое содержание полисульфона снижает влияние воды на адгезионную прочность.

Практическая реализация данного подхода может найти свое применение при разработке композиций на основе армированной различными волокнами модифицированной термопластами эпоксидной смолы.

Список литературы

1. Загора А.Г., Ткачук А.И., Терехов И.В., Мухаметов Р.Р. Методы химической модификации эпоксидных олигомеров (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. №7 (101). С.73-85. DOI: 10.18577/2307-6046-20210-7-73-85.
2. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 388–392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392
3. Лобанов М.В., Гуляев А.И., Бабин А.Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2016. Т 58. № 1. с. 3–15.
4. Панина Н.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Гребенева Т.А., Гуревич Я.М. Основные способы модификации эпоксидных полимерных материалов в России // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2014. № 9. С. 10–17.
5. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г. Адгезия дисперсно-наполненных эпоксидов к твердым телам // Механика композитных материалов. 2012. Т.48. №2. С.235-248.

УДК 667.6

Зеленская А.Д., Елесин Е.В., Федякова Н.В., Павлов А.В., Нестерова А.Г., Курякина О.А.

Межоперационная неудаляемая эпоксидная цинксодержащая грунтовка

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

Елесин Егор Вячеславович – магистрант 2-ого года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

Павлов Александр Валерьевич – старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

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

Курякина Ольга Анатольевна – директор лаборатории;

ООО «Антикоррозийные защитные покрытия»,

Россия, Москва, 117420, Москва, ул. Намёткина, 10Б.

Основной целью работы является разработка эпоксидной цинксодержащей грунтовки межоперационного назначения. Созданы модельные рецептуры на основе эпоксидных высокомолекулярных смол и полиамидного отвердителя. Определены основные характеристики лакокрасочных покрытий на основе разработанных материалов.

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

Non-removable zinc-containing epoxy shopprimer

Zelenskaya A.D.¹, Elesin E.V.¹, Fedyakova N.V.¹, Pavlov A.V.¹, Nesterova A.G.¹, Kuryakina O.A.²

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

²ООО «Antikorroziynnye zashchitnyye pokrytiya», Moscow, Russian Federation

The main purpose of the work is the development of an epoxy zinc-containing primer for interoperational purposes. Model formulations based on high molecular weight epoxy resins and a polyamide hardener have been created. The main characteristics of paint coatings based on the developed materials are determined.

Keywords: paint coatings, epoxy paints and varnishes, shopprimer.

Введение

Для защиты от коррозии наряду с горячим цинкованием стали широко применяются лакокрасочные покрытия, содержащие цинковую пыль. Защита поверхности такими лакокрасочными материалами в отличие от горячего цинкования получила название холодного цинкования [1]. Цинкнаполненные лакокрасочные материалы получают путем смешения металлического цинка, наполнителей, функциональных добавок с различными пленкообразователями в зависимости от требований к эксплуатации покрытий и коррозионной активности среды.

Межоперационные грунтовки наносят на автоматических поточных линиях, состоящих из зон очистки металла, нанесения лакокрасочного материала, сушки покрытия. Межоперационные грунтовки предназначены для консервационной защиты металла. Первые межоперационные грунтовки появились в середине прошлого века, но конкретных требований к ним не предъявлялось.

Известно 3 поколения цинксодержащих межоперационных грунтовок [2]:

1. межоперационные грунтовки первого поколения (первая половина 1970-х годов) – это

грунтовок на органическом/неорганическом связующем с высоким содержанием цинка (~ 90 % масс.);

2. грунтовкам второго поколения (вторая половина 1970-х годов) свойственно низкое содержание цинка (~ 20-30 % масс.);

3. грунтовок третьего поколения (2000-е годы) – это термостойкие межоперационные грунтовки с низким содержанием цинка, которые могут обеспечить высокую скорость сварки до 1200 мм/мин.

Позднее возникла потребность в разработке межоперационных грунтовок, в том числе для сварки и резки. В настоящее время ведутся работы по разработке межоперационных грунтовок, не содержащих цинк [3], но и по поиску научно-методических подходов к рецептуростроению такого вида лакокрасочных материалов [4].

Основной целью данной работы являлось разработка рецептуры эпоксидной цинксодержащей межоперационной грунтовки на основе отечественного пленкообразующего вещества.

Экспериментальная часть

В качестве смол были использованы эпоксидные высокомолекулярные смолы Э-49п и Э-05к. Выбор

был обусловлен их способностью к быстрому отверждению (в течение 20 минут до степени 3) в результате их взаимодействия с полиамидными отвердителями. Стоит отметить, что с данными высокомолекулярными смолами (в отличие от низкомолекулярных эпоксидных смол) допустимо использование малоактивных полиамидных отвердителей, которые обладают слабой щелочностью и не переводят используемый амфотерный цинковый пигмент в нерастворимый гидроксид (в отличие от сильнощелочных аминов). Выбранный полиамидный отвердитель марки Н 9115х70 является типичным отвердителем для высокомолекулярных эпоксидных смол, применяемых в лакокрасочной промышленности.

Покрyтия на основе выбранных смол и отвердителя обладают хорошей адгезией и химической стойкостью, а также минимальным влиянием на качество сварного шва. Единственной сложностью в работе с данными смолами является подбор оптимального растворителя из-за их слишком высокой молекулярной массы.

Для эпоксидной смолы Э-49п были построены вязкостные кривые для определения оптимальной вязкости раствора смолы, необходимой для обеспечения оптимального диспергирования, в этилцеллозольве (рисунок 1) и циклогексаноне (рисунок 2).

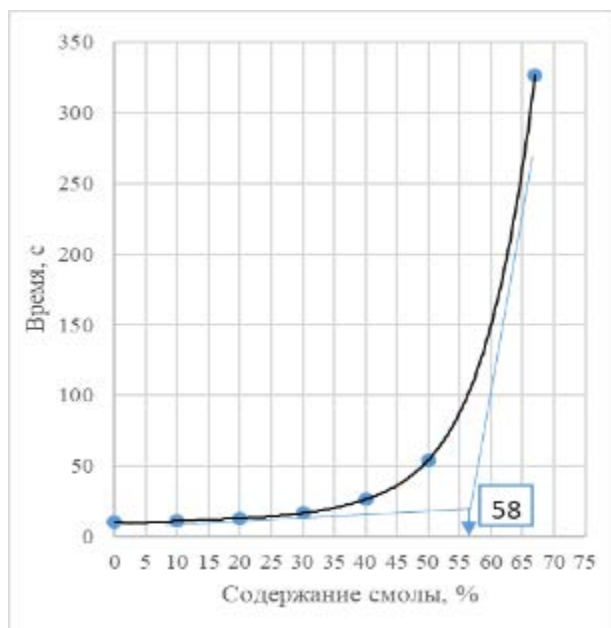


Рис. 1. Вязкостная кривая раствора смолы Э-49п в этилцеллозольве.

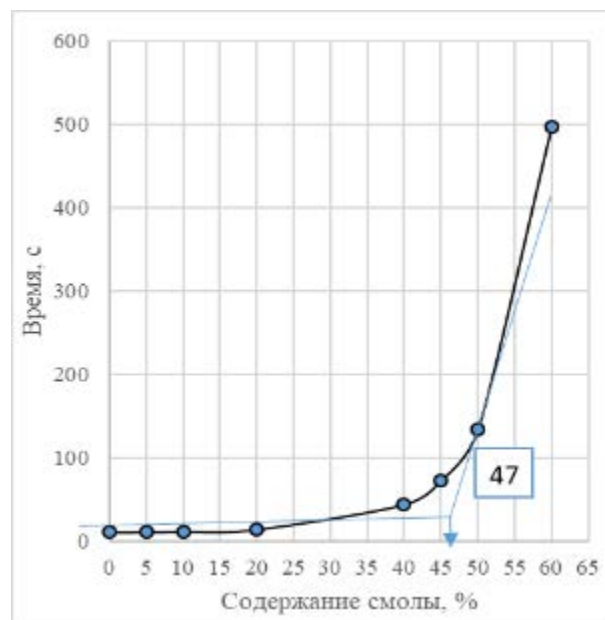


Рис. 2. Вязкостная кривая раствора смолы Э-49п в циклогексаноне.

Полученное значение оптимальной вязкости раствора смолы в циклогексаноне в три раза превосходит значение, полученного в этилцеллозольве, поэтому оптимальным растворителем для смолы Э-49п был выбран этилцеллозольв (ГОСТ 8313).

На основе 58% раствора смолы Э-49п в этилцеллозольве была разработана рецептура с константой наполнения равной 104, степенью пигментирования 7,48 и массовой долей нелетучих веществ 57,5 %. Физико-механические характеристики полученного лакокрасочного покрытия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные физико-механические характеристики покрытия на основе смолы Э-49п

Измеряемый показатель	Значение
Адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140), балл	1
Прочность при ударе, (ГОСТ 4765), см	50
Прочность при изгибе, (ГОСТ 31974), мм	3

Эпоксидная смола Э-05к обладает более высокой молекулярной массой, поэтому для этой смолы был выбран смесевой растворитель. Опираясь на литературные данные, был выбран смесевой растворитель этилцеллозольв – метилхлорид в соотношении 85:15. Полученная вязкостная кривая (рисунок 3) подтверждает пригодность данного смесового растворителя для смолы Э-05 к.

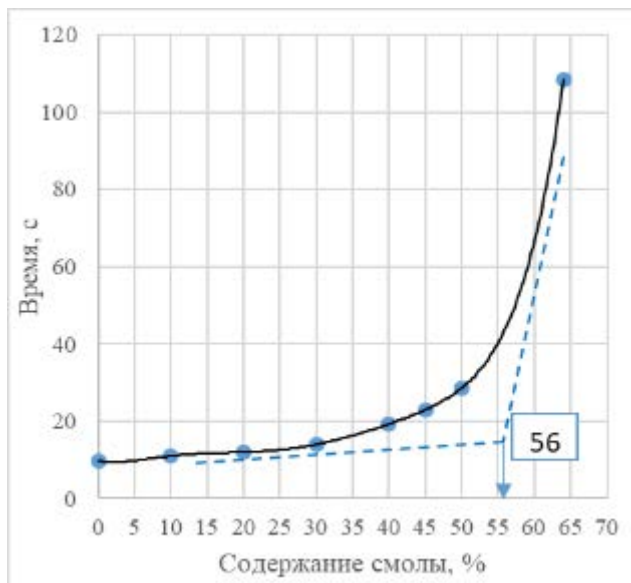


Рис. 3. Вязкостная кривая раствора смолы Э-05к в смеси с растворителем.

На основе 56% раствора смолы Э-05 была рассчитана рецептура с аналогичными рецептурными характеристиками (константа наполнения, степень пигментирования и массовая доля нелетучих веществ). Свойства полученного лакокрасочного покрытия представлены в таблице 2.

Таблица 2. Основные физико-механические характеристики покрытия на основе смолы Э-05к

Изменяемый показатель	Значение
Адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140), балл	1
Прочность при ударе, (ГОСТ 4765), см	50
Прочность при изгибе, (ГОСТ 31974), мм	3

Кроме того, все полученные лакокрасочные покрытия имели хорошую адгезию к стальным пластинкам с горячим цинкованием: 1 балл в соответствии с ГОСТ 15140.

Помимо высоких физико-механических свойств межоперационная грунтовка не должна препятствовать проведению сварочных работ. Пористость сварного металла является наиболее распространенным дефектом при электродуговой сварке без удаления покрытия, а склонность к порообразованию является нормируемым параметром при аттестации межоперационных грунтовок. Главным параметром, по которому будет проведена оценка, является общая площадь порообразования после излома сварного шва. Качество сварки оценивается допустимым количеством пор в изломе сварного шва согласно Руководству DVS 0501.

В настоящее время проводятся оценка сварных швов после их излома и подсчет площади порообразования.

Список литературы

1. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калинская Т. В. СПб.: НИПРОИНС ЛКМиП с ОП, 2006. –168 с.
2. M.W. Hindmarsh The development of water based shop primers // Shipbuilding Technology ISST 2007. Osaka. 2007. p. 45-50.
3. Зеленская А.Д., Малявина Я.М., Федякова Н.В., Павлов А.В. Эпоксидная межоперационная грунтовка для судостроения и судоремонта // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 7 (242). С. 19 - 21.
4. Зеленская А.Д., Федякова Н.В., Павлов А.В. Оценка влияния наполнителей в рецептуре эпоксидной межоперационной грунтовки на сварочные работы // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. № 6 (255). С. 33-35.

УДК 547.8:54.052.5

Зиганшин Е.В., Орлов А.В., Шутов В.В., Сиротин И.С., Горбунова И.Ю.

Синтез фосфазен-резорциновых олигомеров одностадийным способом

Зиганшин Егор Владиславович – студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; egor.ziganshin.00@mail.ru.

Орлов Алексей Владимирович – аспирант 3 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Шутов Вячеслав Викторович - аспирант 2 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

Сиротин Игорь Сергеевич – к.х.н., декан факультета нефтегазовой химии и полимерных материалов;

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

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

В статье рассмотрен способ получения эпоксидной смолы на основе гексахлорциклотрифосфазена и резорцина одностадийным способом, заключающимся в постепенном введении 20%-ого раствора щелочи вместо гранул, что снижает экзотермичность реакции и позволяет проводить синтез в более безопасных условиях.

Ключевые слова: эпоксиды, фосфазены, резорцин.

Synthesis of phosphazene-resorcinol oligomers by a one-step method

Ziganshin E.V., Orlov A.V., Shutov V.V., Sirotn I.S., Gorbunova I.Yu.

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

The article discusses method for obtaining epoxy resin based on hexachlorocyclotriphosphazene and resorcinol by a one-step method.

Key words: epoxides, phosphazenes, resorcinol.

Введение

На сегодняшний день полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение во многих сферах деятельности человека: ракетно-космической, авиационной, наземного и водного транспорта, электрорадиотехнике, строительстве, химической промышленности, военном деле и средствах безопасности, композиционных материалах для спорта и отдыха [1]. Важнейшей составляющей ПКМ является полимерная матрица, от которой зависят такие важные параметры композита, как хим- и влагостойкость, стойкость к воздействию УФ-излучения, трещиностойкость, адгезия к субстрату изделия и показатели комплекса физико-механических свойств. Наиболее широко распространено применение связующих на основе эпоксидных смол [1]. Они заслужили всеобщую распространённость благодаря совокупности свойств и простоте получения. К преимуществам таких связующих и изделий на их основе относят: высокую прочность, диэлектрическую проницаемость, гибкость и эластичность, химическую и коррозионную стойкость, влагостойкость, устойчивость к УФ-излучениям, низкую усадку по сравнению с другими видами связующих, высокие показатели адгезионной прочности и отличную адгезию к большинству применяемых в производстве композиционных материалов субстратов [1-5].

Для повышения эксплуатационных свойств эпоксидных связующих в их состав зачастую вводят модификаторы, которые в свою очередь можно разделить на аддитивные или реактивные. Аддитивные добавки химически не связаны с основной полимерной матрицей и поэтому склонны к выслаиванию, выпотеванию, и, следовательно,

неравномерному распределению частиц наполнителя в композиции. Также введение в состав связующего дисперсных модификаторов может оказывать негативное влияние на показатели физико-механического комплекса свойств изделий. В отличие от аддитивных, реактивные модификаторы способны химически связываться с матрицей композиции, что в свою очередь предотвращает выслаивание и помогает создать более упорядоченную структуру сетки сшитого полимера, при этом не снижая, а зачастую повышая механические свойства композиций [1, 6, 7].

В последние десятилетия особый научный и практический интерес проявляется к таким модификаторам реактивного типа как фосфазены и их производные. В области терморективных связующих наибольший интерес представляют эпоксифосфазены. Уникальность эпоксидных смол на основе фосфазенов объясняется в научной литературе синергией органической и неорганической частей, что придаёт конечным составам (или улучшает имеющиеся) следующие свойства к которым относятся: повышенная термостойкость, механическая и адгезионная прочность [4, 7, 8]. Применение резорцина в качестве дифенола обуславливает новизну работы, так как анализ литературы показал, что полимерные композиционные материалы, созданные на основе резорциновых связующих, характеризуются повышенным комплексом физико-механических характеристик и другими ценными свойствами. Незначительное количество работ посвящено производным на основе хлорфосфазенов и резорцина [9].

В промышленности наиболее распространены эпоксидные олигомеры на основе 4,4'-дигидроксидифенилолпропана (бисфенол-А, диан) и

эпихлоргидрина (ЭХГ). Например, ЭСБА широко применяются как основа клеёв, компаундов, эмалей и лаков, а также связующих для слоистых пластиков. Вдобавок они используются в составе порошковых композиций для напыления и прессования, замазок, герметиков и других видов пластических материалов. Главными достоинствами ЭСБА является их технологическая универсальность – возможность отверждения практически любым из известных отвердителей и разнообразие по агрегатному состоянию. Таким образом, ЭСБА и их модификации занимают 90-92% от общего рынка эпоксидных смол [1]. Ввиду распространённости эпоксидиановых смол, в научной литературе подробно освещены аспекты как получения эпоксифосфазенов из ДФП, так и их влияние на эпоксидные композиции.

Особый интерес представляют исследования влияния эпоксифосфазенов на адгезионную прочность клеевых соединений. Введение всего 5-15 масс. % дианового эпоксифосфазена в состав композиции способно повышать адгезионную прочность на 10-20 % [8].

Среди всех эпоксидных смол особым образом выделяются эпоксидные смолы специального назначения, которые используются в качестве основы или добавок для получения композиций с высокими физико-механическими и термическими свойствами. Например, эпоксидная смола на основе резорцина – УП-637. Однако, в научной литературе, особенно в области эпоксифосфазеновых олигомеров, недостаточно информации о методах синтеза и свойствах данной смолы или её производных [10, 11].

Ввиду вышенаписанного, представляется интересным разработка способа получения эпоксифосфазенов на основе резорцина и изучение его свойств [4].

Экспериментальная часть

В качестве метода синтеза был выбран способ, описанный в [10]. Однако, в отличие от методики, описанной в статье, в качестве источника щёлочи был взят 20 % раствор гидроксида натрия в воде.

В четырёхгорлую колбу объёмом 250 мл, снабжённую магнитной мешалкой, прямым холодильником и термометром, помещали 3 г (0,0087 моль) ГХФ, расчётное количество резорцина (таблица 1) и 100 мл ЭХГ, перемешивали до полного растворения реагентов.

После нагревали реакционную массу до температуры кипения ЭХГ и по достижении заданной температуры в течение 75 минут прикапывали 20 % раствор гидроксида натрия в воде (таблица 1), продолжали процесс при интенсивном перемешивании необходимое время. По истечении отгонки воды из реакционной массы и достижения температуры отгоняемых паров 118 °С колбу охлаждали до комнатной температуры, содержимое колбы отфильтровывали от выпавшего хлорида натрия. Колбу с фильтратом устанавливали на вакуумный роторный испаритель и отгоняли избыток ЭХГ при 90 °С в течение 60 минут. Затем содержимое колбы растворяли в 200 мл ацетона, отстаивали, отфильтровывали остаточный хлорид натрия, отгоняли ацетон и после сушили при 140 °С на вакуумном роторном испарителе в течение 120 минут. В результате получили 29,40 г низковязкой смолы светло-жёлтого цвета. Выход составил 99 % от теоретического.

Обсуждение результатов

Полученная смола была проанализирована методом ^1H - и ^{31}P -ЯМР спектроскопии, рисунки 1 и 2.

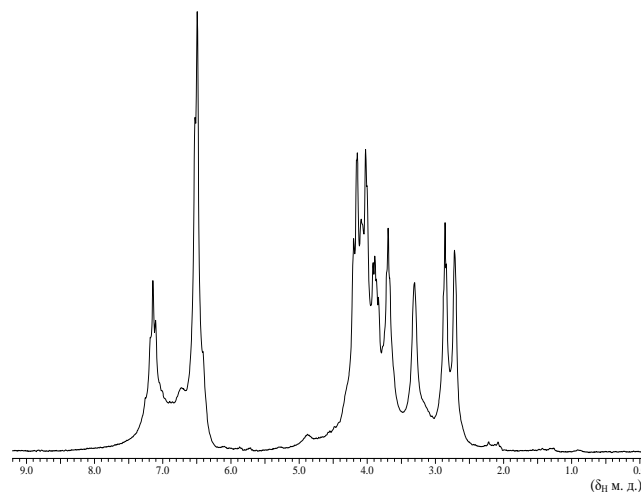
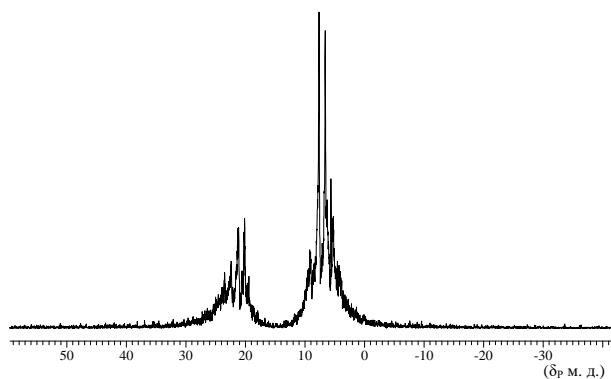


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр продуктов реакции.

На ^1H -ЯМР-спектре, рисунок 1, присутствуют как характерные сигналы, соответствующие эпоксидным группам, так и недегидрохлорированным и олигомеризованным ЭГ.

Таблица 1. Соотношения и количества загружаемых реагентов

Мольное соотношение ГХФ:резорцин:NaOH	Количество			
	ГХФ, г (моль)	Резорцин, г (моль)	NaOH, г (моль)	ЭХГ, мл
1:16:33,6	3,00 (0,0087)	15,18 (0,138)	11,58 (0,2898)	100

Рис. 2. ^{31}P ЯМР-спектр продуктов реакции.

Из рисунка 2 видно, что в смеси продуктов присутствуют тетра-, пента- и гексазамещенные производные ГХФ.

Определение содержания эпоксидных групп проводили по ГОСТ Р 56752-2015, гидроксильных групп по методике, описанной в патенте RU 2155334С1. Результаты испытаний представлены в таблице 2, а также эпоксидное и гидроксильное числа у смолы. Проведен элементный анализ на содержание фосфора, азота и хлора [5-6], таблица 2.

Таблица 2. Свойства синтезированного эпоксиэффазена на резорцине

ГХФ:резорцин	ЭЧ, %	ГЧ, %	□□ (P), %	□□□□□□□□ □	□□□C□□□□ □□	□□□ЭФС□ □□□□
1:16	25,14	1,09	5,71	1,1	3,04	31,72

Динамическая вязкость полученной фосфазен-эпоксидной смолы составила 8,9 Па·с при температуре $(25 \pm 0,5)$ °С при постоянной скорости сдвига равной 5 с^{-1} .

Заключение

В результате работы была синтезирована эпоксиэффазеновая смола на основе гексахлорциклотрифосфазена и резорцина одностадийным способом с вводом раствора щёлочи. Несомненно, описанный метод получения требует дополнительного изучения, для повышения эпоксидного числа получаемой смолы и снижение содержания хлора. Однако, данный способ позволяет получать ЭФС удовлетворительного качества в более безопасных условиях и за относительно короткий временной промежуток.

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие; под ред. А.А. Берлина. – СПб.: Профессия. 2008. – 560 с.
2. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив. Аркадия Пресс Лтд, 1995. – 371 р.
3. Пакен А. М. Эпоксидные смолы и эпоксидные соединения. Ленинград. Государственное научно-

техническое издательство химической литературы, 1962. –963 с.

4. Gilbert M. Brydson's Plastics Materials. Boston, MA: Elsevier, 2016. – 892 p.

5. Augustsson C. Epoxy Handbook. Third Edition. Nils Malmgren AB, 2004. – 80 p.

6. Терехов И.В. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиции на их основе. дис. канд. хим. наук. Москва, 2014. –124 с.

7. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные Полимеры и композиции. – М, 1982. – 230 с.

8. Онучин Д.В. Реологические и физико-механические свойства фосфазенсодержащих эпоксидных олигомеров. дис. канд. хим. наук. Москва. 2018. –122 с.

9. Оллок Г. Фосфоразотистые Соединения. Мир, 1976. –563 p.

10. Synthesis of resorcinol-based phosphazene-containing epoxy oligomers / I. A. Sarychev, I. S. Sirotin, R. S. Borisov et al. // Polymers. –2019. –Vol. 11. – no. 4. – P. 614.

11. Сиротин И.С. и др. Физико-механические свойства эпоксидных композиций на основе низковязких фосфазенсодержащих эпоксидно-резорциновых смол // Высокмолекулярные соединения. Сер. Б. –2020. –Т. 62. –№ 4. – С. 289-294.

УДК 667.6

Касатикова А.С., Федякова Н.В.

Исследование диспергирующих свойств аддитива IVP 308

Касатикова Алина Сергеевна – студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; al.kasatikova@mail.ru.

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

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

В статье освещены процессы предварительного смачивания и диспергирования труднодиспергируемого пигмента – технического углерода и рассмотрены пути решения данной проблемы. Сделаны выводы о возможности эффективного использования диспергирующей добавки IVP 308. Показано, что эффективность диспергирования с применением последней превышает бездобавочную в 2,5 раза.

Ключевые слова: диспергирование, смачивание, дисперсность, поверхностно-активные функциональные добавки.

Investigation of dispersing properties of additive IVP 308

Kasatikova A.S., Fedyakova N.V.

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

The article highlights the processes of preliminary wetting and dispersion of a hard-to-disperse pigment - carbon black and considers ways to solve this problem. Conclusions are drawn about the possibility of effective use of the dispersing additive IVP 308. It is shown that the efficiency of dispersion with the use of the latter exceeds the additive-free by 2.5 times.

Key words: dispersion, wetting, particle size, surface-active functional additives.

Введение

Пигменты являются важной составляющей лакокрасочных материалов (ЛКМ). Помимо придания покрытию оптических и декоративных свойств, они способны усиливать физико-механические и защитные характеристики, а также придавать специальные свойства. Совокупность полезных функций пигментов обуславливает их широкое применение.

Теоретическая часть

Основным этапом получения пигментированных материалов является диспергирование. В ходе этого процесса происходят следующие стадии: смачивание поверхности плёнообразователем с разрушением пигментных агрегатов и стабилизация частиц в связующем.

Первая стадия – смачивание, которое представляет собой процесс замены контакта твёрдой поверхности с газом (воздухом) на контакт этой поверхности с жидкостью. Смачивание является наиболее важным этапом, поскольку именно за счет пониженной прочности сцепления смоченных частиц возможна их дальнейшая дезагрегация. Эта стадия длится в течение всего процесса диспергирования, поскольку вследствие измельчения пигментных агрегатов образуются новые несмоченные поверхности [1].

Процесс смачивания может затрудняться адсорбционными процессами, а также определяться свойствами смачиваемой поверхности, поскольку частица пигмента, в зависимости от химического состава, может обладать плохой или хорошей способностью к смачиванию. Всё зависит от величины дипольного момента молекулы: при его наличии поверхность будет иметь сильно полярный характер и пигмент будет считаться гидрофильным, а при отсутствии – поверхность неполярна, и пигмент будет

гидрофобен. Чаще всего к гидрофильным относят большинство неорганических пигментов, а к гидрофобным – органические пигменты и технический углерод.

Поверхности жидких и твёрдых веществ различны. У растворных жидкостей поверхность можно охарактеризовать как энергетически однородную за счёт её подвижности, а у твёрдых тел, в том числе дисперсий, она энергетически неоднородна. Однако и те, и другие характеризуются наличием поверхностного натяжения, то есть стремлением уменьшить свободную поверхность.

Одним из методов устранения плохой смачиваемости является введение в состав ЛКМ специальных функциональных добавок – аддитивов. Ими обычно являются поверхностно-активные вещества (ПАВ) - вещества с дифильным строением молекулы, то есть состоящие из неполярной углеводородной части (гидрофобный «хвост») и полярной группы (гидрофильная «головка»).

Принцип действия поверхностно-активных веществ следующий: молекулы ПАВ адсорбируются на межфазных поверхностях таким образом, что их гидрофильные части обращены в сторону полярной фазы – смачивающей жидкости, а гидрофобные части – в сторону пигмента (рисунок 1), и, наоборот, если пигмент гидрофильный, смачивающая среда является гидрофобной. Адсорбция молекул ПАВ приводит к снижению поверхностных натяжений на границах раздела фаз и улучшает смачивание [2]. ПАВ делятся на ионогенные и неионогенные. Ионогенные способны на диссоциацию в водной среде и подразделяются на анионные, катионные и амфотерные. Анионные ПАВ передают поверхности отрицательный заряд, а

катионные – положительный. Неионогенные ПАВ чистого электрического заряда не имеют.



Рис. 1. Адсорбция молекул ПАВ на межфазных поверхностях при смачивании.

На границе контакта с жидкостями твёрдые тела имеют заряд, обусловленный выходом электрона из твёрдой поверхности в жидкость и в обратном направлении. Для пигментов более применимы анионные поверхностно-активные добавки, поскольку при погружении частиц в жидкость они приобретают отрицательный заряд [3].

Диспергатор IVP 308 – отечественный аналог DISPERBYK 108, который, в свою очередь, является безрастворительной смачивающей добавкой для органорастворимых ЛКМ. По химическому составу – это гидрофункциональный эфир карбоновой кислоты с пигмент-афинными группами.

Экспериментальная часть

Для расчёта оптимального для диспергирования содержания технического углерода №339 в рецептуре однопигментной базы на основе алкидно-стирольного лака IVP-150 марки А была построена вязкостная кривая и определена маслоёмкость пигмента.

Условная вязкость – это показатель времени истечения лакокрасочного материала из сопла вискозиметра ВЗ-246 (4 мм), определяемая по ГОСТ 8420-2022 [4]. Из полученной зависимости графически установлено оптимальное соотношение лак:растворитель в диспергируемой системе (88,2:11,8). Массовая доля нелетучих веществ такой смеси составила 56,6%.

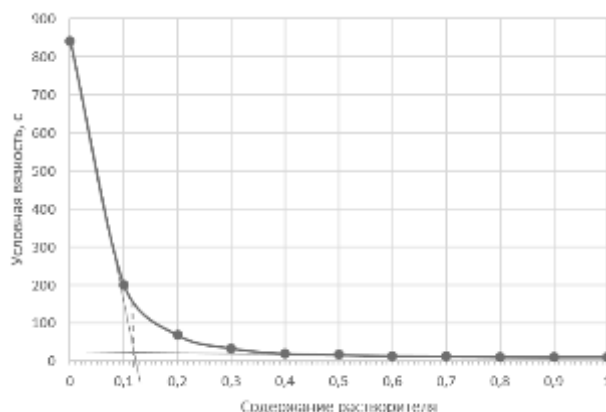


Рис. 2. Вязкостная кривая алкидно-стирольного лака в смеси с растворителем Р-4.

Маслоёмкость характеризует способность пигмента к смачиванию. Чем больше этот показатель, тем больше требуется плёнкообразователя для смачивания пигмента. Маслоёмкость технического углерода №339 составила 96 г льняного масла на 100 г пигмента. Следовательно, с учётом массовой доли нелетучих веществ лака, в рецептуру может быть

добавлено до 48,9 г технического углерода на 100 г алкидно-стирольного лака с содержанием растворителя 11,8%. Однако в таком случае содержание пигмента слишком велико для диспергирования на бисерной мельнице. Диспергирование таких составов возможно только на валковых установках. Для проверки возможности диспергирования без и с аддитивом была взята следующая концентрация: 12,5 г технического углерода на 100 г алкидно-стирольного лака оптимальной концентрации.

Степень перетира – показатель размера самых крупных пигментных агрегатов в лакокрасочном материале, с помощью которого можно судить о дисперсности системы. Технический углерод был предварительно замочен в алкидно-стирольном лаке. В лабораторную дежу загружали пигментную пасту и рабочие тела (стеклянный бисер) в равных объёмных соотношениях. Диспергирование производилось в диссольтвере со скоростью фрезерной мешалки 1400 об/мин в течение двух часов. Первый час измерения степени перетира производились каждые 10 минут, следующий час замес диспергировался без остановок и был снят лишь конечный показатель степени перетира. При диспергировании с аддитивом пигмент предварительно не смачивали. Производилось по 3 параллельных серии экспериментов. Хронограммы диспергирования представлены на рисунке 3.

Хронограмма диспергирования подтверждает, что процесс измельчения пигментных частиц при отсутствии добавки происходит недостаточно эффективно (рис. 3а). Это объясняется природой пигмента. Поверхность частиц технического углерода гидрофобна, что не позволяет в полной мере протекать одному из важнейших процессов диспергирования – смачиванию. Второй час диспергирования тоже неэффективен. Несмотря на то, что при непрерывном диспергировании должна происходить интенсификация процесса, скорость повышения дисперсности падает. Возможно, это вызвано тем, что все легко измельчаемые агрегаты уже разрушились, и дальнейшее диспергирование без вспомогательных добавок будет крайне сложным и долгим.

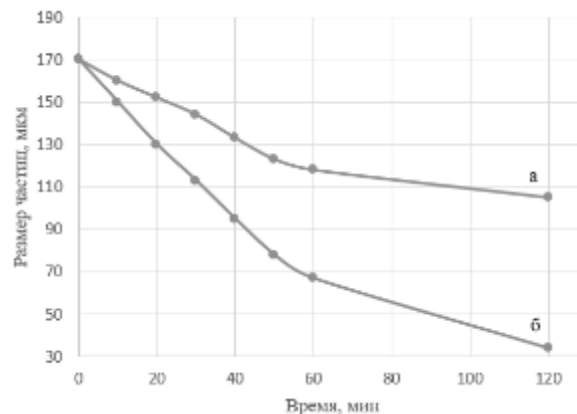


Рис. 3. Зависимость степени перетира от времени диспергирования: а – без добавки; б – с добавкой.

При этом полученный без применения аддитива материал обладает хорошей укрывистостью [5], что отражено в таблице 1.

Таблица 1. Укрывистость ЛКП

Показатель	Значение
Укрывистость высушенной плёнки, г/м ²	16,57
Укрывистость невысушенной плёнки, г/м ²	28,93

Укрывистость характеризует возможность перекрытия цветowych различий подложки с помощью пигмента. Полученные результаты подтверждают то, что технический углерод обладает хорошими пигментными свойствами даже при грубой степени перетира. Однако, его плохая диспергируемость будет снижать эффективность производства ЛКМ и ухудшать качество покрытий. Недостаточная дисперсность пигментных частиц негативно влияет на целостность покрытия, его физико-механические свойства, внешний вид.

При диспергировании предварительно несмоченного технического углерода в тех же условиях, но с добавлением аддитива IVP 308, хронограмма диспергирования протекает с более высокой скоростью (рис. 3б). Это свидетельствует о том, что процесс диспергирования интенсифицировался за счет улучшенного смачивания, которое обеспечивает поверхностно-активная добавка. Кроме того, диспергирование в течение второго часа всё ещё оставалось эффективным. Степень перетира ЛКМ составила 34 мкм, что является приемлемым показателем.

Физико-механические характеристики сформированного покрытия на основе пасты с аддитивом приведены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические характеристики покрытия

Показатель, ГОСТ	Значение
Адгезия, ГОСТ 31149	1 балл
Прочность при ударе, ГОСТ Р 53007	50 см
Прочность при изгибе, ГОСТ 6806	1 мм

Таким образом, добавка, способствующая диспергированию, улучшает розлив ЛКМ и внешний вид покрытия без ухудшения физико-механических свойств.

Заключение

Установлена возможность применения аддитива IVP 308 в качестве добавки, интенсифицирующей процесс диспергирования трудносмачиваемого пигмента – технического углерода марки 339 в алкидно-стирольном лаке.

Список литературы

1. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов: учебник для вузов. – Л.: Химия, 1986. – 160с.
2. Назаров В. В. Коллоидная химия: учебное пособие. – М.: ДеЛи плюс, 2015. – 250 с.
3. Верхованцев В.В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий. – М: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2008. – 280с.
4. ГОСТ 8420-2022. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. – М.: Российский институт стандартизации, 2022. – 8с.
5. ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 10с.
6. ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решётчатого надреза. – М.: Стандартиформ, 2014. – 6с.
7. ГОСТ Р 53007-2008. Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе). – М.: Стандартиформ, 2009. – 10с.
8. ГОСТ Р 52740-2007. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня. – М.: Стандартиформ, 2007. – 12с.

УДК 547.16

Коленченко А.А., Жбанов А.А., Биличенко Ю.В.

Исследование катализа реакции синтеза хлорциклофосфазенов

Коленченко Александр Андреевич – аспирант кафедры химической технологии пластических масс; alexk1595@gmail.com;

Жбанов Артем Андреевич – студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии пластических масс;

Биличенко Юлия Викторовна – к.х.н, доцент, и.о. заведующего кафедрой химической технологии пластических масс;

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

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

В работе изучен катализ реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония с точки зрения максимизации выхода октахлорциклотетрафосфазена, а также высших циклов. Установлено, что протеканию реакции в данном направлении способствуют использование минимальных количеств металлического цинка в качестве катализатора и использование 1,1,2,2-тетрахлорэтана в качестве реакционной среды. Соотношение хлорфосфазеновых циклических гомологов в продуктах реакций определено с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: хлорциклофосфазены, гексахлорциклотрифосфазен, октахлорциклотетрафосфазен, высшие хлорциклофосфазены, катализ.

Investigation into catalysis of the synthesis reaction of chlorocyclophosphazenes

Kolenchenko A.A., Zhibanov A.A., Bilichenko Yu.V.

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

In the work, the catalysis of the reaction of partial ammonolysis of phosphorus pentachloride with ammonium chloride was studied from the point of view of maximizing the yield of octachlorocyclotetraphosphazene as well as higher cycles. It has been found that the use of minimal amounts of metallic zinc as a catalyst and the use of 1,1,2,2-tetrachloroethane as the reaction medium are facilitating the course of the reaction in this direction. The ratio of chlorophosphazene cyclic homologues in the reaction products was determined using ^{31}P NMR spectroscopy.

Key words: chlorocyclophosphazenes, hexachlorocyclotriphosphazene, octachlorocyclotetraphosphazene, higher chlorocyclophosphazenes, catalysis.

Введение

На сегодняшний день одной из главных задач, стоящих перед химической наукой и соответствующей областью промышленности, является разработка и производство высокотехнологичных материалов. Нередко для их создания используются элементарноорганические олигомеры и полимеры, в том числе и органические производные гексахлорциклотрифосфазена (ГХФ) [1, 2]. Их отличительной чертой являются особые эксплуатационные свойства, которые можно регулировать в зависимости от функциональных групп в боковых радикалах. Отдельный интерес представляют исследования в области синтеза хлорциклофосфазенов, в особенности циклического хлорфосфазенового тетрамера (октахлорциклотетрафосфазена или ОХФ) и высших циклов, так как они являются исходными соединениями для получения различных новых функциональных производных с улучшенными эксплуатационными свойствами. В основе получения хлорфосфазенов лежит реакция частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония по Шенку и Ремеру (1):

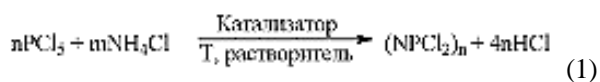


Схема 1. Частичный аммонолиз пентахлорида фосфора хлоридом аммония.

Тем не менее, все известные на текущий момент вариации данной схемы дают в качестве основного продукта ГХФ. Прочие гомологи (в т.ч. и ОХФ) образуются в малых количествах, в связи с чем их выделение в чистом виде становится сложной и нецелесообразной задачей.

В ранее опубликованных работах по данной тематике был сделан вывод о том, что использование хлорида цинка в качестве катализатора реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в среде инертного к компонентам реакции высококипящего растворителя – хлорбензола – может увеличить выход циклических продуктов до 95% [3], а замена катализатора на металлический цинк может существенно облегчить технологическую сторону процесса, т.к. в этом случае компенсируется главный недостаток хлорида цинка – гигроскопичность [4]. Дальнейшие исследования в этой области показали, что при наилучшем суммарном выходе хлорфосфазенов (82%) количество ОХФ в конечном продукте не превышает 10%, а основным продуктом реакции по-прежнему остается ГХФ (86%) [5].

Однако в статье [4] были также проанализированы тенденции к изменению соотношения хлорциклофосфазеновых гомологов в образующейся в ходе реакции частичного аммонолиза смеси. В частности, можно отметить, что рост доли ОХФ происходит при уменьшении количества последнего упомянутого катализатора – металлического цинка. Экстраполяция указанных данных позволяет сделать

вывод, что значительные доли ОХФ будут образовываться при использовании небольших количеств металлического цинка (менее 2 мол.% от пентахлорида фосфора). Ожидаемым неизбежным недостатком данного подхода будет увеличение времени, необходимого для полного протекания реакции. Возможным решением этой проблемы может выступить замена хлорбензола на подобный, но более высококипящий растворитель, также широко использующийся в синтезе хлорфосфазенов – 1,1,2,2-тетрахлорэтан (тетрахлорэтан).

Экспериментальная часть

Синтез смеси циклических хлорфосфазеновых олигомеров (катализатор – цинк металлический, либо отсутствует)

Лабораторная установка включает в себя: магнитную мешалку с термодатчиком, круглодонную колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником и магнитным перемешивающим устройством, газоотводную систему, подсоединенную к склянке Дрекселя, заполненной водным раствором гидроксида натрия.

В круглодонную колбу заливали 70 мл хлорбензола или тетрачлорэтана. При перемешивании добавляли 0,032 г металлического цинка (0,0024 моль), 10 г (0,048 моль) пентахлорида фосфора и 3,1 г (0,058 моль) хлорида аммония. В процессе реакции выделялся хлороводород, который самотеком отводился в газоотводную систему для нейтрализации в склянке Дрекселя. Вели синтез 10 часов при температуре кипения растворителя. По окончании реакции

отфильтровывали раствор от остатков непрореагировавших солей и катализатора и отгоняли растворитель (хлорбензол или тетрачлорэтан) при пониженном давлении.

^{31}P ЯМР (ХБ, 81 МГц): $\delta_{\text{P}} = 19,81$ м.д. (s, $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$), -6,78 (s, $\text{P}_4\text{N}_4\text{Cl}_8$), -15,73 (s, $\text{P}_6\text{N}_6\text{Cl}_{12}$), -18,53 (s, $\text{P}_5\text{N}_5\text{Cl}_{10}$).

Продукт представляет собой желтоватую кристаллическую массу.

Выход хлорциклофосфазеновых олигомеров составил 4,56 г (81%, в пересчете на одно звено NPCl_2).

Исходя из предпосылок, представленных в статье [4], было принято решение исследовать состав продуктов реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в среде хлорбензола при количествах металлического цинка от 1 и менее мольного процента (от пентахлорида фосфора). Всего было проведено 4 опыта, цинк был взят в количествах 1, 0,5 и 0,25 мольных процента. Четвертый синтез был проведен без катализатора. Состав продуктов реакции был проанализирован с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии (рисунок 1).

Исходя из данных рисунка 1, можно отметить, что во всех случаях в реакции образовалось уже визуально значительное количество ОХФ и заметные количества циклического гексамера и высших циклов. Также виден ощутимый прирост сигнала ОХФ по мере уменьшения количества катализатора вплоть до полного его отсутствия. Соотношение хлорфосфазеновых гомологов в получаемой смеси было определено по относительным интегральным интенсивностям их сигналов на ЯМР-спектрах. Сводные результаты представлены в таблице 1.

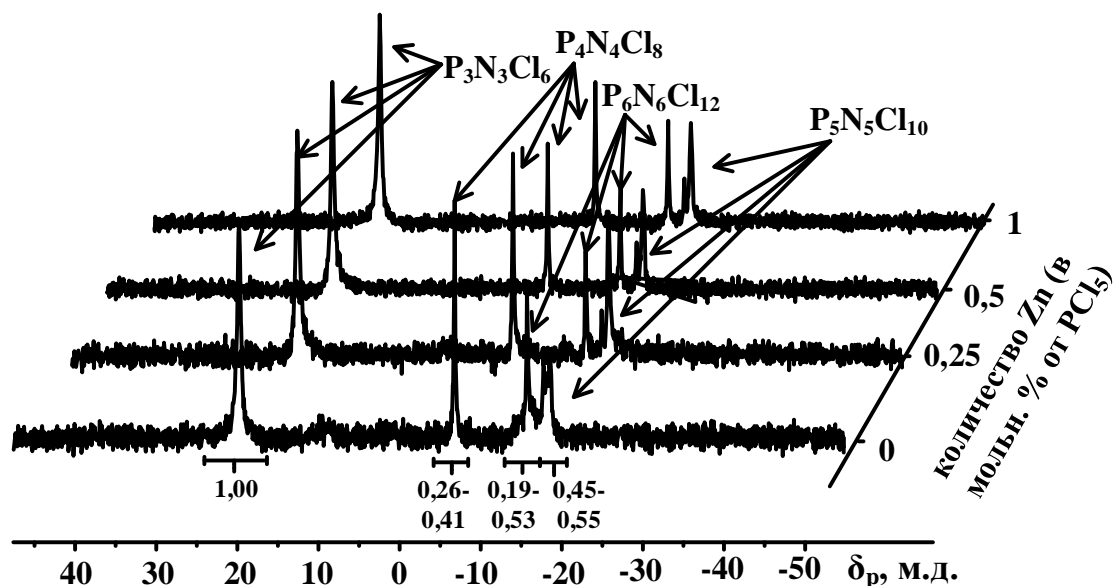


Рис. 1. ^{31}P ЯМР-спектры продуктов реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в среде хлорбензола в области малых количеств металлического цинка как катализатора (<1 мол.%).

Таблица 1. Состав продуктов реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора в среде хлорбензола в области малых количеств металлического цинка как катализатора (<1%)

Номер опыта	Количество Zn, мол. %	Состав смеси хлорциклофосфазенов, мол. %*				Суммарный выход хлорциклофосфазенов, масс. %	Время реакции, ч
		Тример	Тетрамер	Гексамер	Прочие гомологи		
1	1	64,9	13,6	13,3	8,2	81	5
2	0,5	60,1	16	14,6	8,4	78	10
3	0,25	58,4	17,1	17,6	7	80	10
4	0	53	15,9	14,8	16,2	78	15

Мольное соотношение $PCl_5:NH_4Cl = 1:1,2$

* Рассчитано по интегральным соотношениям на ^{31}P ЯМР-спектрах

По данным таблицы 1 можно заключить, что в целом количество ОХФ возросло практически в два раза по сравнению с ранними опытами [5], а суммарный выход хлорфосфазенов остался приблизительно на прежнем уровне. Однако для полного протекания реакции в таких условиях потребовалось уже значительно больше времени.

Для ускорения реакции и сохранения подобных соотношений ГХФ, ОХФ и высших циклов было принято решение заменить хлорбензол на более высококипящий тетрахлорэтан и также провести синтез в отсутствие катализатора. Результат синтеза представлен на рисунке 2. Как мы можем наблюдать, интенсивность сигнала ОХФ на ^{31}P ЯМР-спектре продукта еще более возросла, но при этом также вырос сигнал пентамера, особенно по сравнению с гексамером. Процентное содержание ОХФ возросло до 20 мол.%, общий выход хлорфосфазенов – до 86%. Время, необходимое для полного протекания реакции, сократилось до 10 часов.

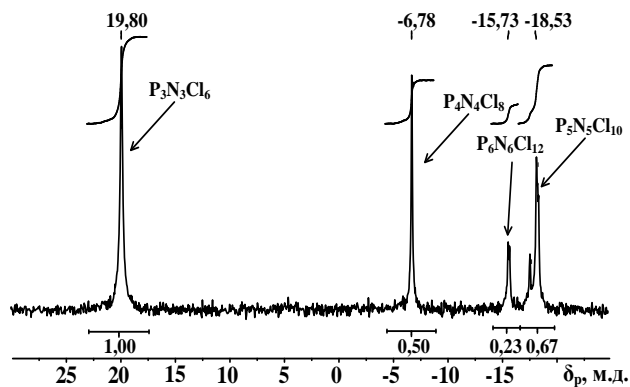


Рис. 2. ^{31}P ЯМР-спектр продуктов реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония в среде 1,1,2,2-тетрахлорэтана без катализатора.

Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании небольших количеств металлического цинка в качестве катализатора реакции частичного аммонолиза пентахлорида фосфора хлоридом аммония, в среде хлорбензола образуется смесь хлорциклофосфазенов, содержащая, в основном, циклические три-, тетра-, пента- и гексамер, причем суммарная доля последних четырех становится уже сопоставимой с тримером. Переход на тетрахлорэтан позволяет в еще большей степени увеличить эту долю, а также сократить время реакции. Дальнейшие исследования могут быть направлены на поиск оптимального катализатора реакции в среде тетрахлорэтана, в частности, для достижения состава конечного продукта, основным компонентом которого уже будет ОХФ.

Список литературы

1. Биличенко Ю.В. и др. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе резорцина // Высокомолекулярные Соединения. Серия Б. – 2019. – № 3 (61). – С. 211-215.
2. Сураева О.А. и др. Олигомерные гидроксарилоксифосфазены на основе гидрохинона // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – № 11 (31). – С. 117-119.
3. Сиротин И.С. и др. Синтез олигомерных хлорфосфазенов в присутствии $ZnCl_2$ // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55. – №. 2. – С. 218-224.
4. Биличенко Ю. В. и др. Синтез циклических хлорфосфазенов в присутствии цинка // Химическая технология. – 2019. – Т. 20. – №. 8. – С. 338-341.
5. Коленченко А. А., Биличенко Ю. В., Рыбян А. А. Синтез хлорциклофосфазенов в присутствии различных катализаторов // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – №. 7 (230). – С. 99-101.

УДК 678.742

Комарова Е.А., Тихонов Н.Н., Кладовщикова О.И., Николаева Н.Ю.

Влияние углеродных наномодификаторов на эксплуатационные свойства материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

Комарова Елизавета Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

Тихонов Николай Николаевич – к.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

Кладовщикова Ольга Игоревна – ассистент кафедры технологии переработки пластмасс;

Николаева Наталья Юрьевна – к.х.н., доцент кафедры менеджмента и маркетинга;

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

В статье рассмотрены композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полиэтилена низкого давления, модифицированные двумя типами углеродных наносистем: углеродными нанотрубками и нанопластинками в определенном интервале концентраций. Были сделаны выводы о влиянии вида и содержания наномодификатора на смачиваемость композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, проведены термомеханические исследования, определена твердость по Шору полученного материала, а также изучено влияние ультрафиолета на исходный и модифицированный материал.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, полиэтилен низкого давления, углеродные наномодификаторы.

Influence of carbon nanomodifiers on the performance properties of materials based on ultra-high molecular weight polyethylene

Komarova E. A., Tikhonov N. N., Kladovshchikova O. I., Nikolaeva N. Yu.

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

The article considers composite materials based on ultrahigh molecular weight polyethylene and low-pressure polyethylene modified with two types of carbon nanosystems: carbon nanotubes and nanoplates in a certain concentration range. Conclusions were made about the effect of the type and content of the nanomodifier on the wettability of the composite material based on ultra-high molecular weight polyethylene, thermomechanical studies were carried out, the Shore hardness of the material obtained was determined, and the effect of ultraviolet radiation on the original and modified material was also studied.

Key words: ultrahigh molecular weight polyethylene, low pressure polyethylene, carbon nanomodifiers.

Введение

Одним из наиболее перспективных полимерных материалов, возможности которого в настоящее время не реализованы, является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Уникальный комплекс свойств позволяет использовать его в медицине, оборонной промышленности, в технике, работающей в критических условиях эксплуатации. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен применяют при работе в экстремальных условиях, когда требуется наименьший износ, высокие показатели ударной прочности, химическая стойкость, стабильность в агрессивных средах, низкий коэффициент трения; температурный интервал его возможной эксплуатации от -260 до $+120$ °С [1].

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен представляет собой термопластичный полимер, состоящий из множества повторяющихся звеньев $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, средняя молекулярная масса которого в 10 – 100 раз превосходит стандартные марки полиэтилена низкого давления (ПЭНД). Сверхвысокая молекулярная масса (1,5-11 млн. г/моль) и сверхвысокая вязкость препятствует формованию этого материала наиболее технологичными современными методами – шнековой экструзией и литьём под давлением. В процессе переработки с повышением температуры СВМПЭ не переходит в вязкотекучее состояние, а сохраняет

резиноподобное состояние. Фактически СВМПЭ не имеет состояния вязкотекучести, как ПЭНД или ПЭВД, поскольку его теоретическая температура текучести выше, чем температура разложения.

Расширение возможностей переработки сверхвысокомолекулярного полиэтилена является важной задачей современной полимерной науки. Получение на основе СВМПЭ технологичных полимерных материалов с заданным комплексом свойств позволит значительно расширить области его применения.

Одним из способов реализации возможностей создания на основе СВМПЭ материалов целевого назначения является получение на его основе бимодальных полимерных материалов путем совмещения с полиэтиленами меньшей молекулярной массы. Однако, как показали ранее проведенные в этой области исследования, у таких материалов, наряду с достижением необходимых для переработки технологических свойств, наблюдается некоторое снижение деформационно-прочностных характеристик: предела текучести и относительного удлинения при разрыве.

Для решения данной проблемы в работе был применен метод структурной модификации бимодальных полимерных материалов на основе СВМПЭ наноразмерными углеродными

наполнителями, в качестве которых были использованы углеродные нанопластины (УНП).

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований в настоящей работе использованы СВМПЭ марки Polimaxx U420 со средней молекулярной массой около $4,5 \times 10^6$ г/моль и ПЭНД марки 273-83. В композиционный материал, с содержанием сверхвысокомолекулярного полиэтилена 30 масс. %, для регулирования свойств вводили углеродные нанопластины (УНП), в концентрациях от 0,0025 до 0,05 масс. %.

Основным следствием концепции надмолекулярной организации полимеров научной школы В. А. Каргина, является вывод о том, что физико-механические свойства полимеров формируются через надмолекулярную структуру, которая является естественным наноструктурированным образованием [3]. По признакам химического сродства и наноразмерности правомерно ожидать активного влияния углеродных наночастиц на морфологию полимерных матриц, границу раздела фаз, физико-механические свойства полимеров и полимерных композитов [4].

Влияние наномодификаторов на условия переработки композиционного материала было изучено методом термомеханического анализа (рисунок 1). Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что модификация бимодального ПЭ наноразмерными углеродными системами сопровождается некоторым незначительным снижением температуры текучести. Этот эффект может быть связан с частичным разрушением сетки зацепления молекул СВМПЭ при формировании переходного слоя вблизи поверхности наночастиц. С увеличением содержания наночастиц имеет место общее снижение подвижности в полимерной системе, и наблюдается некоторое увеличение температуры, при которой в модифицированном полимерном материале начинается течение.

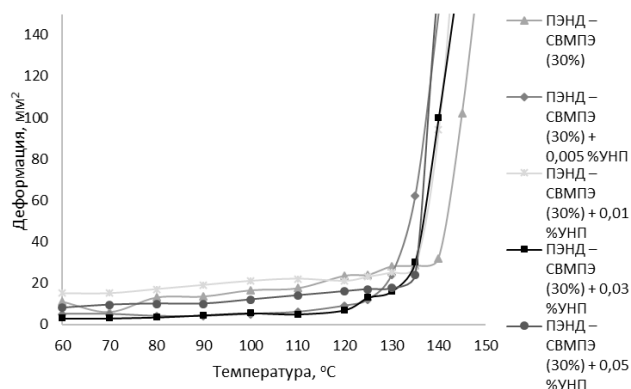


Рис. 1. Термомеханические кривые для смесей ПЭНД – СВМПЭ (30%) в зависимости от концентрации углеродных нанопластинок.

По результатам термомеханических исследований (рисунок 2), установлено, что интервал температур текучести для всего ряда исследуемых композиционных материалов составляет от 130 до 140 °С, следовательно, все полученные композиты принципиально способны к переработке методом экструзии. Наблюдается

снижение температуры текучести при введении как углеродных нанотрубок, так и нанопластинок в концентрации 0,005 масс. %, однако при увеличении содержания модификатора происходит некоторый рост температур текучести, что может быть связано с тем, что при введении углеродных частиц происходит рост переходного слоя, который приводит к снижению межмолекулярной подвижности.

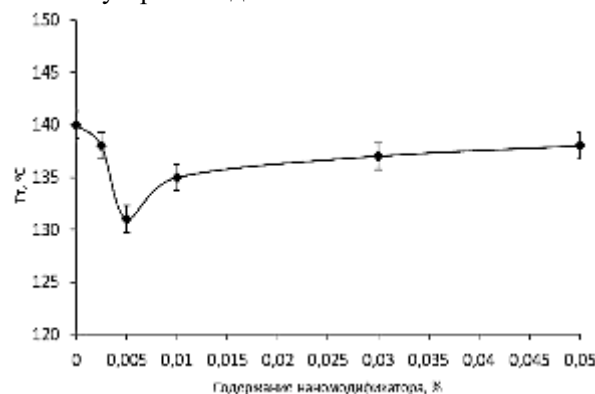


Рис. 2. Значения температур текучести в зависимости от вида и содержания наномодификатора.

Оценка равномерности распределения наномодификаторов в композиционном материале была проведена косвенным способом по результатам измерения микротвердости полученных материалов дюротометром Шора (таблица 1) путем вычислено максимального отклонения от среднего значения твердости по образцу.

Таблица 1. Твердость материалов по Шору

Состав полимерной смеси	15 секунд	
	Твердость, ед	Макс. отклонение от среднего значения, ед
ПЭНД – СВМПЭ (30%)	65,7	0,7
ПЭНД – СВМПЭ (30%) + 0,005 % УНП	66	0,5
ПЭНД – СВМПЭ (30%) + 0,01 % УНП	65,2	0,8
ПЭНД – СВМПЭ (30%) + 0,03 % УНП	65,0	0,5
ПЭНД – СВМПЭ (30%) + 0,05 % УНП	65,2	1,3

Установлено, что максимальное отклонение от среднего значения микротвердости во всех случаях не превышает погрешность измерения, следовательно, распределение углеродных наночастиц в объеме полимерных композитов можно условно считать равномерным.

Так как полученные материалы могут быть использованы для изготовления труб, предназначенных для транспортировки воды, необходимо было произвести оценку смачивания модифицированных материалов водой. Результаты испытаний представлены на рисунке 3.

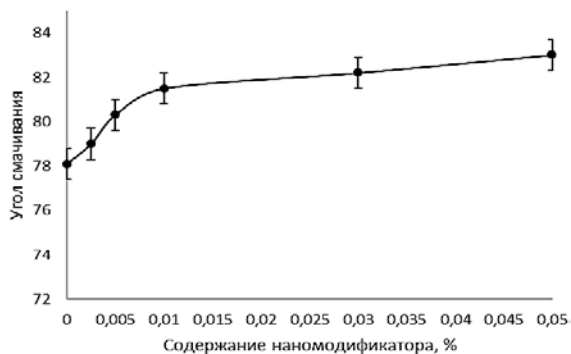


Рис. 3. Зависимость угла смачивания материала от вида и содержания наномодификатора.

Поскольку углеродные наносистемы являются гидрофобными наполнителями, то при введении их в полимерную матрицу можно наблюдать увеличение угла смачивания. Такой эффект можно объяснить тем, что в поверхностных слоях образуются структуры, обогащенные углеродом.

Деформационно-прочностные характеристики полученных материалов были оценены по величинам пределов текучести и относительного удлинения, полученных после проведения испытаний на растяжение.

Результаты проведенных испытаний представлены на рисунках 4 и 5.

Полученные данные демонстрируют, что использование в качестве структурных модификаторов наноразмерных систем приводит к повышению деформационно-прочностных характеристик исследуемых бимодальных полимерных материалов.

Можно предположить, что изменение структурной организации на надмолекулярном уровне приводит к изменению деформационно-прочностных характеристик: увеличивается доля межфазных переходных областей, которые отвечают за целостность каркаса полученного материала, растет плотность межмолекулярных зацеплений, толщина межкристаллитных слоев становится больше.

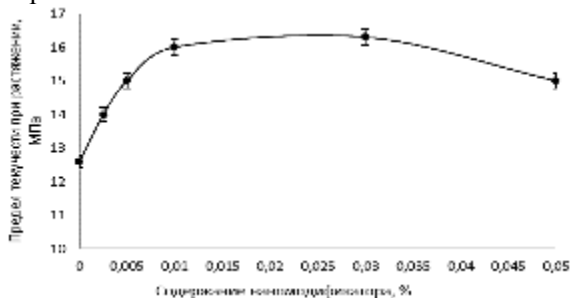


Рис. 4. Зависимость предела текучести при растяжении полимерной смеси от вида и содержания наномодификатора.

При модификации полимерного композита нанопластинами наблюдается увеличение предела текучести на 20-25%, что обусловлено, по-видимому, меньшей дефектностью мелкосферолитной структуры, которая формируется в модифицированном полимере. При этом, относительное удлинение имеет тенденцию к некоторому снижению, что, предположительно, может быть связано с увеличением объема переходного слоя [5].

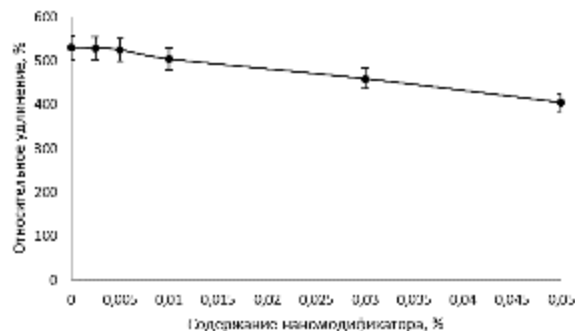


Рис. 5. Зависимость относительного удлинения при растяжении полимерной смеси от вида и содержания наномодификатора.

Заключение

В ходе проведенных исследований было изучено влияние углеродных наномодификаторов на технологические и эксплуатационные свойства бимодальных материалов ПЭНД-СВМПЭ. В результате проведенных исследований установлено, что введение нанодобавок в определенном диапазоне концентраций позволяет реализовать процесс переработки за счет снижения температуры текучести, а также уменьшает смачиваемость материала водой. Таким образом, показано, что введение наноразмерных углеродных модификаторов позволяет получить материал с улучшенным комплексом технологических и эксплуатационных свойств.

Список литературы

1. Кербер М. Л., Виноградов В. М., Головкин Г. С. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 4-е испр. и доп. изд./под ред. АА Берлина //СПб.: ЦОП «Профессия. – 2014. – 560 с.
2. Kelly J. M. Ultra-high molecular weight polyethylene//Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. – 2002. – Т. 42. – №. 3. – С. 355-371.
3. Каргин В. А., Китайгородский А. И., Слонимский Г. Л. О строении линейных полимеров //Коллоидный журнал. – 1957. – Т. 19. – №. 2. – С. 131.
4. Ильченко С. И., Гуняев Г. М., Алексашин В. М., Пономарев А. Н., Комарова О. А., Деев И. С. Углеродные наночастицы структурные модификаторы и упрочнители полимеров и полимерных композитов //Авиационные материалы и технологии. – 2004. – №. 2. – С. 36-54.
5. Кладовщикова О. И. и др. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена //Пластические массы. – 2020. – Т. 1. – №. 11-12. – С. 11-14.
6. Иванов Д. А., Огнев А. Ю. Особенности кристаллизации полиэтилена в присутствии многослойных углеродных нанотрубок //Научный вестник Новосибирского государственного технического университета. – 2011. – №. 3. – С. 127-136.
7. Ушаков Н. М., Васильков М. Ю., Шатурный В. Р., Кособудский И. Д. Спектральные оптические свойства полимерных композитных наноматериалов на основе углеродных нанотрубок в матрице полиэтилена высокой плотности //Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – №. 11. – С. 641-646.

УДК 615.45; 615.012.1; 615.032

Кордюкова А.П., Блинкова А.А., Вихляева В.С., Серегина Т.С., Дятлов В.А.

Изучение влияния условий получения на размер и устойчивость к слипанию амфифильных нанокapsул с твердой поли-2-цианоакрилатной стенкой

Кордюкова Анна Павловна – студентка группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс; annakordukova2002@gmail.com.

Блинкова Анна Андреевна – студентка группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс; Вихляева Виктория Сергеевна – студентка группы П-41 кафедры химической технологии пластических масс; Серегина Татьяна Сергеевна – аспирант 1 года обучения кафедры химической технологии пластических масс; Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*Изучено влияние состава дисперсионной среды на размер и устойчивость к слипанию амфифильных поли-2-цианоакрилатных нанокapsул, полученных из аддукта октилового спирта по двойной связи этил-2-цианоакрилата с последующим отщеплением поверхностно-активного вещества и образованием капсул с твердой полимерной стенкой. Изучено влияние кислот разной силы на выход в реакции присоединения октанола по двойной связи. Методом динамического рассеивания света определены размеры амфифильных нанокapsул и их устойчивость во времени в сравнении с двухфазными водными эмульсиями полимерных пар декстран-полиэтиленгликоль, полиэтиленгликоль-гиалуроновая кислота, в которых полисахарид является дисперсионной средой.**Ключевые слова: системы адресной доставки лекарственных средств, нанокорпускулярные носители, амфифильные молекулы, этил-2-цианоакрилат, динамическое светорассеяние.***Application of the Dynamic Light Scattering Method to study the sizes of nanoparticles, whose inner layer is formed by adduct of ethyl-2-cyanoacrylate and octyl alcohol.**

Kordiukova A.P., Blinkova A.A., Vikhlyayeva V.S., Seregina T.S. Dyatlov V.A.

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation*The influence of the composition of the dispersion medium on the size and resistance to adhesion of amphiphilic poly-2-cyanoacrylate nanocapsules obtained from the adduct of octyl alcohol at the double bond of ethyl-2-cyanoacrylate with subsequent elimination of the surfactant and the formation of capsules with a solid polymer wall was studied. The influence of acids of different strengths on the yield in the addition reaction of octanol at the double bond has been studied. The size of amphiphilic nanocapsules and their stability over time were determined by dynamic light scattering in comparison with two-phase aqueous emulsions of polymer pairs dextran-polyethylene glycol, polyethylene glycol-hyaluronic acid, in which the polysaccharide is a dispersion medium**Keywords: targeted drug delivery systems, nanoparticulate carriers, amphiphilic molecules, ethyl 2-cyanoacrylate, dynamic light scattering***Введение**

Наночастицы и нанокapsулы размером менее 100 нм способны проникать внутрь живых клеток, минуя механизм фаго- и пиноцитоза. Амфифильные наночастицы способны взаимодействовать с фосфолипидными мембранами клеточных органелл и плазмолемой, обеспечивая доставку лекарственных веществ внутрь конкретных компартментов. Таким образом реализуется концепция целевого транспорта неустойчивых лекарственных соединений, включая полинуклеотиды и генный материал. Это открывает новые возможности лечения сложных генетических и онкологических заболеваний, который трудно поддаются терапии классическими методами. Новые методы лечения с использованием генной терапии, а также современная иммунология крайне заинтересованы в разработке подобных внутриклеточных средств доставки. Существующие в настоящее время липосомальные транспортные средства обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их применение в практической медицине. Главным является их способность обмениваться содержимым как друг с другом, так и с окружающей средой. Вследствие этого они

великолепно работают в культурах тканей и экспериментах *in vitro*, однако даже в экспериментах на животных их применение невозможно вследствие потери активного вещества в межклеточной жидкости и неконтролируемой доставки контрамелирующих генов внутрь клеток конкретных тканей.

В настоящей работе исследована возможность синтеза и контроля размеров полых нанокapsул с твердой поли-2-цианоакрилатной стенкой в двухфазных водных полимеризационных средах, полученных на основе декстрана, гиалуроновой кислоты и полиэтиленгликоля, используемых в клинической практике. Для доказательства образования твердой стенки, препятствующей обмену мицелл содержимым друг с другом, использовали сравнительный тест устойчивости двухфазных водных эмульсий по сравнению с устойчивостью твердых нанокapsул. Механизм взаимодействия с мембранами клеток определяется знаком и абсолютной величиной их заряда, определяемого как потенциал поверхности скольжения (ζ -потенциал). Обычно заряд живых клеток составляет около -2 мВ. Желательный потенциал нанокорпускулярных носителей не должен сильно отличаться от этой величины, поэтому в настоящей

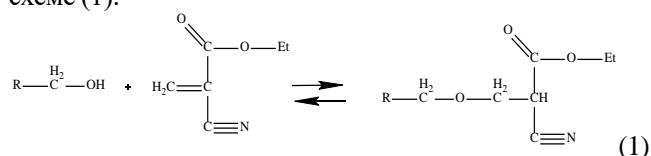
работе проведено исследование заряда поверхности скольжения методом DLS.

Алкилцианоакрилаты и их поверхностно-активные производные являются достаточно привлекательными соединениями для использования в качестве основы при получении полимерных наночастиц лекарств. Наличие двух электроакцепторных групп у бета-атома углерода активирует двойную связь. Такие соединения обладают повышенной реакционной способностью и могут полимеризоваться даже при комнатной температуре по анионному механизму без инициатора в присутствии небольших количеств воды и слабых нуклеофилов. При этом образуются полимеры, которые способны к биоразложению в организме с образованием нетоксичных продуктов за счет ферментативного гидролиза [1]. Немаловажным является и тот факт, что алкилцианоакрилаты уже нашли широкое применение в медицинской практике в качестве основы для хирургических клеев [2].

Представленная работа состоит из трех частей. В первой части изучено влияние силы кислот на выход продукта присоединения по двойной связи к этил-2-цианоакрилату с образованием «временно» поверхностно-активного мономера. Во второй части из полученных аддуктов синтезированы полые амфифильные наночастицы с использованием двух различных двухфазных водных полимеризационных сред: декстран-ПЭГ, гиалуроновая кислота-ПЭГ. В третьей части работы методом DLS изучено влияние условий получения на размер наночастиц и их устойчивость в сравнении с исходными двухфазными водными эмульсиями.

Экспериментальная часть

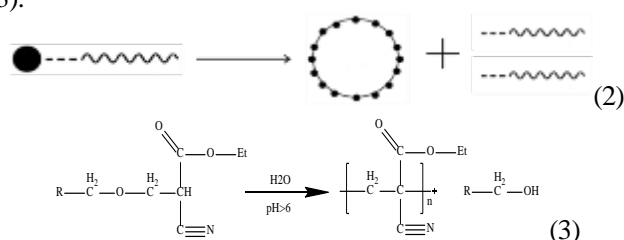
На первом этапе эксперимента были получены поверхностно-активные аддукты этил-2-цианоакрилата с октиловым спиртом, которые в дальнейшем использовали в качестве мономеров для получения полимерных наночастиц с твердой полимерной стенкой. Реакция является обратимой и протекает по схеме (1):



Синтез протекает в кислой среде, так как механизм реакции предусматривает протонирование образующейся промежуточной анионной частицы. В качестве катализатора процесса использовали

следующие кислоты: лимонная, цианоакриловая и о-фосфорная (расположены в порядке возрастания силы кислоты). При этом было установлено, что при использовании 2-цианоакриловой кислоты возможно добиться максимального выхода аддукта, а также наименьших размеров и наиболее узкого распределения по размерам образующихся частиц. Преимуществами применения цианоакриловой кислоты является также ее способность растворяться как в этил-2-цианоакрилате, так и в октаноле, а также низкая цитотоксичность и способность к встраиванию в основную цепь синтезируемого полимера.

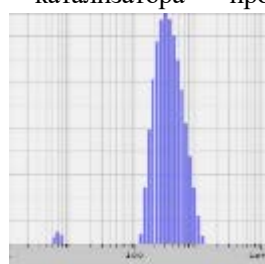
Полученные аддукты являются амфифильными молекулами, поэтому при попадании в водную среду они способны образовывать мицеллы. При этом происходит полимеризация этил-2-цианоакрилата с образованием твердой стенки полимеросомы, которая сопровождается отщеплением спирта. Представленный процесс может быть описан следующими схемами (2, 3):



В ходе изучения размеров наночастиц были получены следующие экспериментальные данные (рисунок 1).

Водонаполненные нанорекоскулярные носители с твердой стенкой были получены в две стадии. На первом этапе была получена двухфазная полимеризационная среда, состоящая из водных растворов двух несмешивающихся полимеров. В первом случае использовали в качестве дисперсионной фазы ПЭГ 3000, а в качестве дисперсионной непрерывной среды – декстран. Во втором случае в качестве дисперсионной фазы использовали ПЭГ 3000, в качестве дисперсионной фазы – водный раствор гиалуроновой кислоты с молекулярной массой 1,1 кДа.

На втором этапе для получения наночастиц в полимеризационную среду добавляли аддукт этил-2-цианоакрилата при непрерывном озвучивании ультразвуковым дезинтегратором. Размеры частиц были изучены на всех стадиях получения наночастиц (рисунок 2 и 3).



Кат – лимонная кислота
Размер 360 нм



Кат – о-фосфорная к-та
Размер 312 нм



Кат – ЦАК
Размер 150 нм

Рис. 1. Размеры наночастиц, полученные из аддуктов этил-2-цианоакрилата с различными катализаторами.

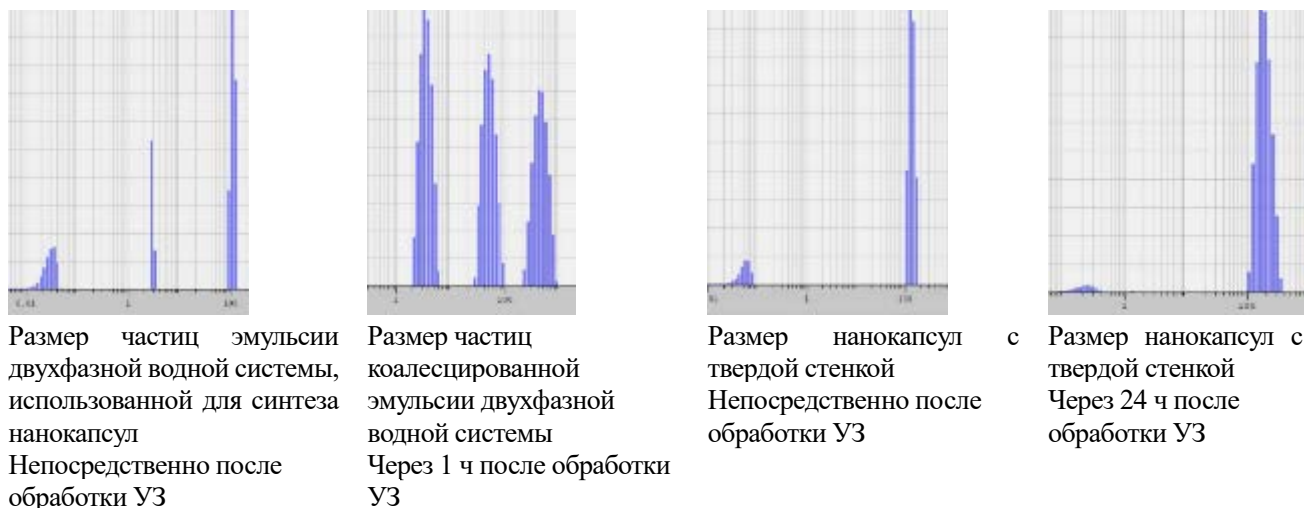
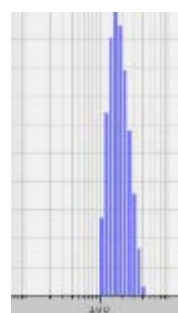


Рис.2. Размеры наночастиц на разных стадиях получения наноносителей в декстрансодержащей среде.



Наночастицы (дисперсная фаза – декстран)
0 ч после УЗ
Размер 108 нм



Наночастицы (дисперсная фаза – ГК)
24 ч после УЗ
Размер 185 нм

Рис. 3. Размеры наночастиц с различными полисахаридными оболочками.

Исследования методом DLS показали, что нанокапсулы, полученные в декстрансодержащей среде, обладают меньшим размером (108 нм), узким распределением по размерам, имеют слабо положительный потенциал (+5,17 мВ) и не склонны к образованию агрегатов при хранении. Нанокапсулы с твердой стенкой, полученные в среде гиалуроновой кислоты, имеют относительно больший размер (185 нм) и более широкое распределение по размерам. Их ζ – потенциал имеет отрицательный знак (-36,49 мВ) и существенно превосходит аналогичные показатели для поверхности живых клеток (-2мВ).

Заключение

В результате, варьируя полисахаридную оболочку, возможно добиться различных значений таких параметров, как размер, агрегативная устойчивость и

заряд поверхности нанокапсул. Твердая стенка, которая образуется в ходе полимеризации аддукта этил-2-цианоакрилата, препятствует обмену содержимым между капсулами и незначительно увеличивает размеры полимерных наночастиц.

Список литературы

1. Dyatlov V.A., Katz G.A. // Polyalkylcyanoacrylate nanocapsules. Int. Application No PCT/IE 93/000005, Int. Publication No WO94/017789, 1994.
2. Балабаньян В.Ю. Фармакологические и фармацевтические аспекты создания наноразмерных форм факторов роста нервной ткани, фаназепама и паклитаксела: дис. на соиск. учен. степ. докт. фарм. наук.: 14.03.06 НИИ Фармакологии им. В.В. Закусова, 2015. –248 с.

УДК 667.6

Королева Т.В., Федякова Н.В.

Декоративный лак с объемной опалесценцией для стеклянных поверхностей

Королева Татьяна Витальевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, korolevatatyana2001@yandex.ru;

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

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

В рамках политики импортозамещения была разработана рецептура декоративного лака с объемной опалесценцией на основе нитроцеллюлозы для окрашивания сферических стеклянных поверхностей, являющегося аналогом польского материала, используемого для окрашивания ёлочных игрушек. Для изготовления состава использовался лак отечественного производства, перламутровый пигмент на основе слюды, наполнители и модификаторы отечественного, корейского и китайского производства.

Ключевые слова: нитроцеллюлозный лак, декоративные материалы, объемная опалесценция, лаки для стеклянных поверхностей.

Decorative lacquer with volumetric opalescence for glass surfaces

Koroleva T.V., Fedyakova N.V.

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

As part of the import substitution policy, a nitrocellulose-based decorative lacquer with volumetric opalescence was developed for painting spherical glass surfaces, which is an analogue of the Polish material used for painting Christmas tree decorations. For the manufacture of the composition, domestic-made varnish, mica-based pearlescent pigment, fillers and modifiers of domestic, Korean and Chinese production were used.

Key words: nitrocellulose varnish, decorative materials, bulk opalescence, varnishes for glass surfaces.

Введение

В 2022 году в связи с обострением отношений между странами Запада и Россией введением антироссийских санкций произошло обеднение рынка сырья для производства лакокрасочных материалов. Большинство европейских производителей полностью свернули его поставки в нашу страну [1].

Поэтому в настоящее время приоритетной задачей для производителей лакокрасочной отрасли становится обеспечение потребителя конкурентноспособной отечественной продукцией с высокими показателями качества.

В связи с необходимостью разработки рецептуры декоративного лака для окрашивания стеклянных поверхностей ёлочных игрушек в качестве объектов окрашивания были выбраны алюминизированные ёлочные шары, на которых эффект объемной опалесценции, представляющий собой явление рассеяния света мельчайшими частицами материала,

может быть наиболее ярко выражен. Стеклянные ёлочные игрушки являются сезонным и хрупким товаром массового производства, поэтому для их окрашивания нецелесообразно использовать дорогие лакокрасочные материалы.

В качестве основного плёнкообразующего вещества, аналогично польскому, был выбран отечественный серийно выпускаемый нитроцеллюлозный быстровысыхающий лак доступной экономической категории с невысоким показателем преломления, позволяющий обеспечить технологичность процесса окрашивания, и в сочетании с функциональными ингредиентами формировать покрытие с необходимыми потребительскими свойствами.

Экспериментальная часть

Перечень сырьевых компонентов для разработки требуемой рецептуры с их функциональным назначением представлен в таблице 1.

Таблица 1. Перечень компонентов, входящих в рецептуру лака

Наименование	Функция	Страна-производитель/Нормативная документация
Лак НЦ-2139Е матовый	Пленкообразующее вещество	РФ / ТУ 2314-173-49404743-2003
Бутилацетат	Растворитель	РФ/ ГОСТ 8981
AG6156	Пигмент	Китай
TERRA 8120	Пигмент	Китай
Конасил-300 (аэросил)	Матирующий агент	Корея
Силикагель RUSGEL 050618 W	Матирующий агент	РФ / опытная продукция
Акриловый сополимер Экоформ-3760-04А	Адгезирующая Добавка	РФ / ТУ 2216-007-80451870

Для придания перламутрового цвета материалу использовали микапигменты на основе слюды двух марок: AG6156 и TERRA8120. В качестве функциональных наполнителей – наноразмерные диоксида кремния, являющиеся тиксотропирующими и матирующими компонентами: микронизированный силикагель марки RUSGEL 050618W (производство РФ) и Конасил-300 (производство Корея).

Из-за низкой адгезии нитроцеллюлозных лаков к стеклянной поверхности в лак вводили акриловый модификатор адгезии отечественного производства в количестве, рекомендованном производителем.

Для определения концентрации лака, соответствующей оптимальному смачиванию пигментов, была построена «вязкостная кривая» - зависимость его условной вязкости от степени разбавления растворителем (бутилацетатом), представленная на рисунке 1.

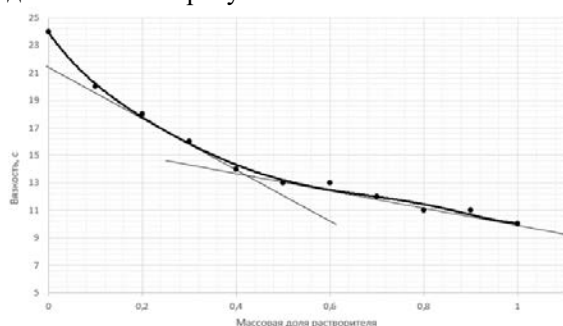


Рис.1. Зависимость условной вязкости полуфабрикатного нитроцеллюлозного лака от степени разбавления бутилацетатом.

Условную вязкость лака определяли при помощи вискозиметра ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 8420 [2].

Координаты точки пересечения касательных на графике показывают, что полноценное смачивание пигмента будет происходить при соотношении лака и растворителя 1,4:1. Также была определена

оптимальная вязкость для смачивания, которая составила 14 секунд. Нормативная рабочая вязкость зарубежного пигментированного лака составляет 17 секунд, что подтверждает правильность полученного нами оптимального значения, поскольку оно не учитывает добавление пигментов, наполнителей и модификаторов.

Для расчёта массового содержания пигментов и наполнителей были определены их маслосемкости первого рода по ГОСТ 21119.8 [3]. Результаты измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Маслосемкости 1-го рода пигментов и наполнителей

Пигмент (наполнитель)	Маслосемкость, г льняного масла/100 г пигмента
Жемчужный пигмент AG6156	90
Жемчужный пигмент TERRA8120	83
Аэросил Конасил-300	346
Микронизированный силикагель RUSGEL 050618W	272

Расчет количества сырьевых компонентов проводили с использованием кафедральной компьютерной программы. В качестве исходных параметров рассчитывали: степень пигментирования, константу наполнения, зону лессира, а также использовали данные вязкостной кривой.

Изготовление пигментированного лака производили в лабораторном диссольтере отечественного производства марки ЛДУ-3МПП с использованием диско-зубчатой фрезы без применения мелющих тел. Полученный материал наносили методом пневматического распыления на стеклянные подложки из стекла для фотопластинок для определения нормативных показателей, представленных в таблице 3. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ [2-13].

Таблица 3. Нормативные показатели готового декоративного лака

Наименование показателя	Нормы	Результат испытаний	Метод испытания
Цвет	Жемчужный опалесцентный	соответствует	По ГОСТ 29319
Внешний вид	Однородная ровная поверхность	соответствует	По ГОСТ 9.407
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246(4мм)при $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, с, не менее	18	25	По ГОСТ 8420
Время высыхания до степени 3 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин, не более	30	25	По ГОСТ 19007
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	16	18	По ГОСТ 31939
Прочность пленки при ударе, см, не менее	30	50	По ГОСТ 4765
Твердость пленки по маятниковому прибору М-3, усл. ед., не менее	0,35	0,4	По ГОСТ 5233
Блеск пленки, %, не менее	40	43	По ГОСТ 31975 (блескомер ФБ-2)
Адгезия по методу решетчатых надрезов, баллы, не более	1	1	По ГОСТ 15140
Прочность плёнки при изгибе по шкале гибкости ШГ-1, мм, не более	2	1	По ГОСТ 31974

По завершении работы материал был нанесен на стеклянный ёлочный шар, представленный на рисунке 2.



Рис.2. Готовое окрашенное изделие.

Сформированное покрытие полностью соответствует требованиям, предъявляемым к покрытиям с объемной опалесценцией для ёлочных игрушек.

Заключение

На основе проведенных лабораторных исследований был разработан декоративный нитроцеллюлозный лак с объемной опалесценцией для окрашивания стеклянных поверхностей ёлочных игрушек, идентичный по нормативным показателям аналогу польского производства.

Список литературы

1. Электронный журнал «Экономика и жизнь» - URL: <https://www.eg-online.ru/news/455048/> (дата обращения 23.03.2023).
2. ГОСТ 8420-2022. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. – Взамен ГОСТ 8420-74; введ. 2023-03-01. – М: ФГБУ «РСТ», 2022. –12с.

3. ГОСТ 21119.8-75. Общие методы испытания пигментов и наполнителей. Определение маслосмекости. – введ. 1977-01-01. – М.: Издательство стандартов, 1975. –5с.

4. ГОСТ 8981-78. Эфиры этиловый и нормальный бутиловый уксусной кислоты технические. Технические условия. – введ. 1980-01-01. – М: Издательство стандартов, 1978. –18с.

5. ГОСТ 29319-92. Материалы лакокрасочные. Метод визуального сравнения цвета. – введ. 1993-07-01. – М: Издательство стандартов, 1992. –8с.

6. ГОСТ 9.407-2015. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы оценки внешнего вида. – введ. 2016-03-01. – М: Стандартиформ, 2015. –43с.

7. ГОСТ 19007-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания. – введ. 1974-07-01. – М: Издательство стандартов, 1973. –7с.

8. ГОСТ 31939-2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ. – введ. 2014-07-01. – М: Стандартиформ, 2014. –12с.

9. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. – введ. 1974-07-01. – М: Издательство стандартов, 1973. –7с.

10. ГОСТ 5233-2021. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по маятниковому прибору. – Взамен ГОСТ 5233-89; введ. 2022-03-01. – М: ФГБУ «РСТ», 2022. –21с.

11. ГОСТ 31975-2017. Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий под углом 20°, 60° и 85°. – Взамен ГОСТ 31975-2013; введ. 2018-07-01. – М: Стандартиформ, 2017. –24с.

12. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – введ. 1979-01-01. – М: Издательство стандартов, 1978. –10с.

13. ГОСТ 31974-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня. – введ. 2014-08-01. – М: Стандартиформ, 2014. –14с.

УДК 66.09:617.3

Костандян Е.С., Ванюшенкова А.А., Дятлов В.А.

Новый костнозамещающий композит на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, проявляющий антимикробные свойства

Костандян Ева Самвеловна – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; evvkosti12@gmail.com.

Ванюшенкова Анна Алексеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры биотехнологии;

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

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

Предложен способ получения нового биоразлагаемого костно-замещающего композита, локально выделяющего антибиотик под действием бактериальной атаки. В качестве полимера носителя использовали диальдегидкарбоксиметилцеллюлозу, полученную периодатным окислением по реакции Малапрада. Разработан метод обработки кортикальной кости, используемой в качестве основы для физиологически активного композита, полученной композицией, состоящей из полисахаридного геля, гиалуроновой кислоты, антибиотика и нестероидного противовоспалительного средства. Для характеристики полученного геля использовали методы динамического светорассеяния и MASS MALDI - TOF спектроскопии. Была проведена оценка антимикробной активности синтезированного биокомпозита.

Ключевые слова: полисахариды, биокомпозит, диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, гликопептидные антибиотики, динамическое светорассеяние.

A NOVEL BONE SUBSTITUTE COMPOSITE BASED ON DIALDEHYDCARBOXYMETHYLCELLULOSE WITH ANTIMICROBIAL PROPERTIES

Kostandyan E.S., Vanyushenkova A.A., Dyatlov V.A.

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

A method is proposed for obtaining a new biodegradable bone-replacing composite that locally releases an antibiotic under the action of a bacterial attack. Dialdehyde carboxymethyl cellulose obtained by periodate oxidation by the Malaprada reaction was used as the carrier polymer. A method has been developed for treating cortical bone used as a basis for a physiologically active composite obtained with a composition consisting of a polysaccharide gel, hyaluronic acid, an antibiotic and a non-steroidal anti-inflammatory agent. The dynamic light scattering and MASS MALDI - TOF spectrometry methods are used for characterization received gel. The antimicrobial activity of the synthesized biocomposite was evaluated.

Key words: polysaccharides, biocomposite, dialdehydecaboxymethylcellulose, glycopeptide antibiotics, dynamic light scattering

Введение

Подавляющее большинство инфекционных заболеваний костной ткани, вызванных болезнетворными микроорганизмами, в настоящее время лечат с помощью традиционной лекарственной терапии, предполагающей применение антибиотиков. Прямое использование антибиотиков может вызвать привыкание к данному препарату и снизить эффективность терапии. Для того, чтобы уменьшить устойчивость организма к действию антибиотика, необходимо предотвратить спонтанное его выделение в малых количествах. Локальное выделение антибиотика под действием бактерий, вызывающих инфекцию, позволяет исключить вероятность развития привыкания и повысить локальную концентрацию препарата в очаге заболевания. По мере завершения бактериальной атаки, антибиотик прекращает выделяться.

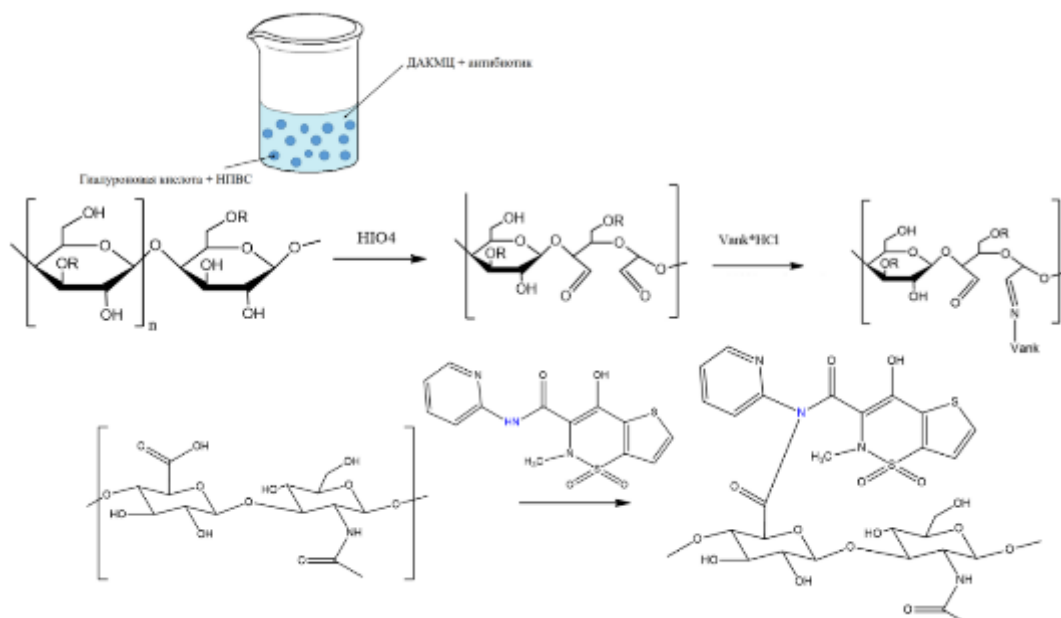
Так как любое инфицирование сопровождается воспалением и поражением окружающих тканей, в современной медицинской практике применяются комплексные подходы лечения, которые предполагают использование материалов, способных

одновременно решать вышеперечисленные проблемы. Таким образом, создание полимодальных лекарственных систем на основе полимеров является актуальной задачей [1].

В настоящей работе предложен метод получения биокомпозита, обработанного поверхностно-активным гелем. Процесс получения композита состоял из нескольких стадий. На первом этапе проводили модификацию карбоксиметилцеллюлозы по реакции Малапрада с целью получения полимерного носителя. Следующая стадия состояла из иммобилизации гликопептидного антибиотика-ванкомицина на носитель. Завершающая стадия включала в себя пропитку костного трансплантата полученным гелем, постепенно выделяющим физиологически-активные вещества.

В состав геля входила также гиалуроновая кислота и нестероидное противовоспалительное средство, активным веществом в котором является теноксикам, обладающее противовоспалительным, жаропонижающим и анальгетическим действием.

Схематично процесс получения геля изображен на схеме 1.



Экспериментальная часть

Химическое строение полученного геля определяли методом MASS MALDI - TOF спектрометрии (рис.1). Спектры снимали с использованием времяпролетного масс-спектрометра Ultraflex TOF фирмы Bruker Daltonics в отражательном и в линейном режиме в соответствующем диапазоне масс. В качестве матрицы использовали раствор 2,5-дигидроксibenзойной кислоты.

На MASS-MALDI-спектре присутствуют сигналы фрагментации продукта взаимодействия ванкомицина с ДАКМЦ. Сигнал с отношением массы к заряду равный $m/z=1470,960$ соответствует иону гликопептида $m=1447$ плюс ион Na^+ . Следующие пики с отношением массы к заряду $m/z=1325,607$ и с $m/z=1165,7$ соответствуют продуктам фрагментации ванкомицина с отщепленным кольцом

аминогликозида и обоими сахаридными фрагментами. Сигнал с отношением массы к заряду $m/z=1529$ соответствует иону гликопептида $m=1447$, присоединенный по первичной аминогруппе к альдегидной группе окисленного звена ДАКМЦ $m=202$ с присоединенным протоном H^+ $m/z=1650$ либо с присоединенным ионом Na^+ $m/z=1672$. Фрагментация такой молекулы приводит к образованию остатков ванкомицина $m/z=1325$ и $m/z=1143$, имеющих в спектре исходного гликопротеина. В масс-спектре MALDI TOF геля присутствует серия пиков, чередующихся с периодом $m/z=220$. Это соответствует фрагментации полисахаридной цепи, отличающейся друг от друга количеством неокисленного звена с массой 220.

Структуры образующихся фрагментов представлены на рисунке 2.

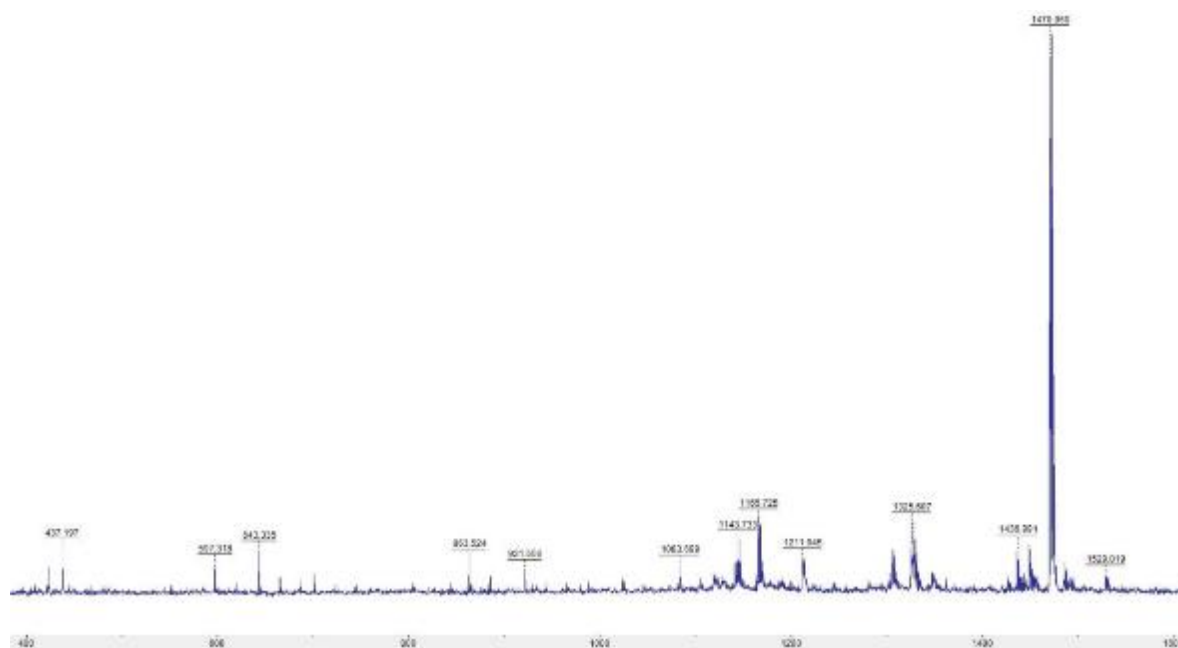


Рис. 1. Maldi toff спектр геля.

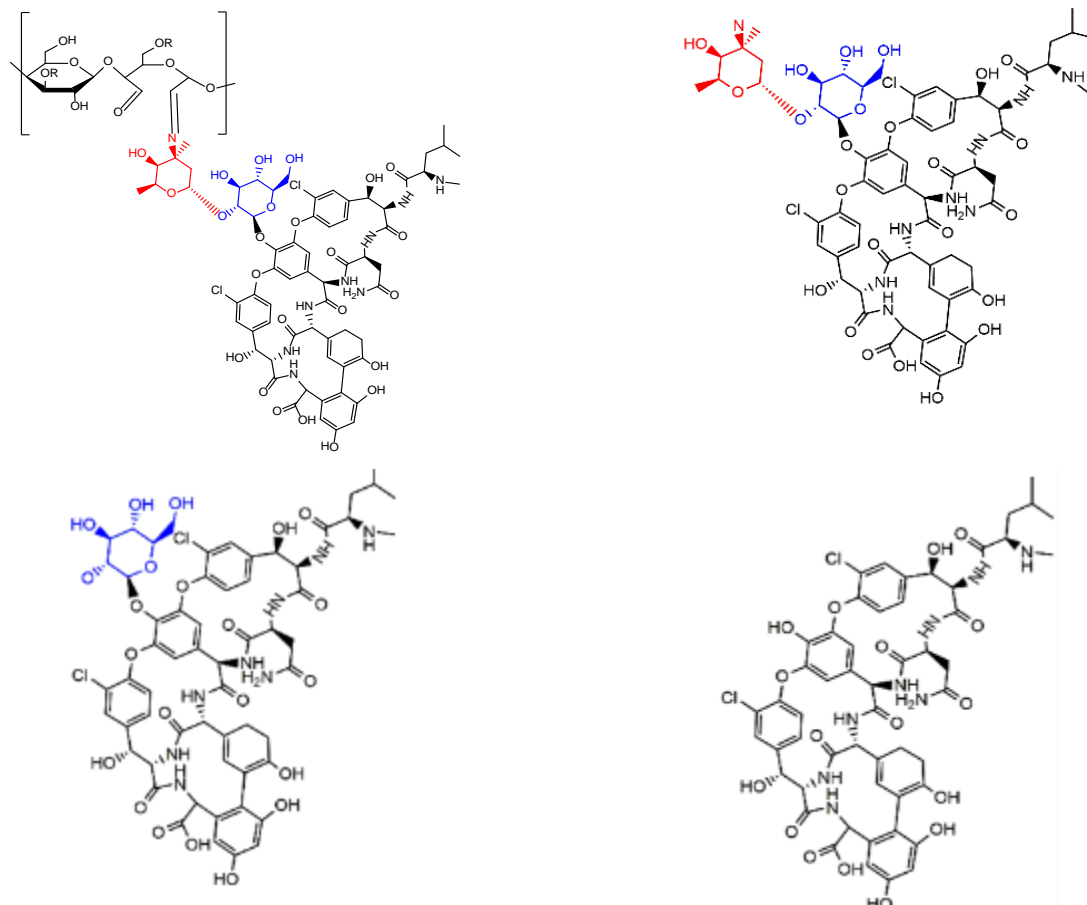


Рис. 2. Структуры, образующиеся при фрагментации продуктов присоединения ванкомицина.

С целью получения наночастиц, в которых могло бы быть инкапсулировано противовоспалительное средство, использовали гиалуроновую кислоту. Для формирования дискретной фазы к 10-ти кратному избытку раствора ДАКМЦ добавляли гиалуроновую кислоту. Это приводило к микрофазовому разделению. В конечном итоге система представляет собой частицы гиалуроновой кислоты, содержащие НПВС, а в объеме преобладает ДАКМЦ, сшитая с ванкомицином.

Методом динамического рассеивания света был установлен размер образующихся частиц (рис 3). Измерение производили на анализаторе размеров частиц Photocor Complex, при следующих условиях: угол 90 град, температура 23 град, растворитель - вода, длина волны лазера - 635 нм (красный), степень открытия - полная. Измерения: 2 цикла по 7 измерений по 5 секунд каждое. Около 50% частиц в системе имеют размер 95 нм. Помимо этого, частицы склоны к образованию неустойчивых агломератов.

Антимикробная активность полученного материала изучалась сквозным методом «колодцев» на культурах бактерий *Staphylococcus aureus* 209P. Процесс ингибирования роста культуры бактерий проводили в течение недели (Таблица 1).

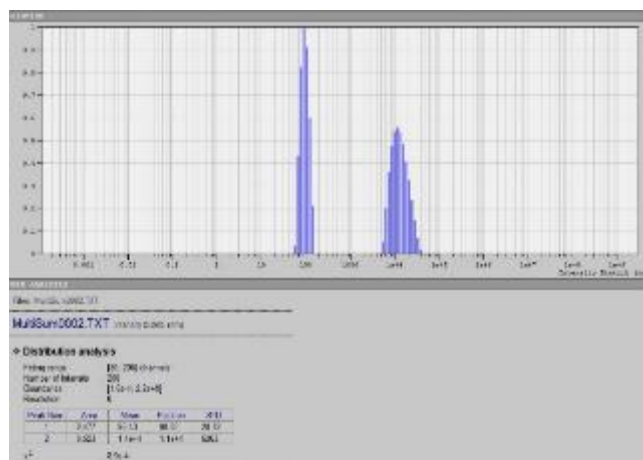


Рис. 3. Размеры частиц гиалуроновой кислоты в полученном геле.

В обоих случаях наблюдается увеличение зоны задержки роста испытуемой культуры. Антибиотик диффундирует из геля и биокомпозиата, формируя вокруг зону угнетения роста чувствительных к нему микроорганизмов. Наличие этой зоны четко прослеживается на фоне сплошного роста культуры микроорганизмов (рис 4).

Таблица 1. Результаты исследования антимикробной активности геля и биокомпозиата

Образец	Диаметр зоны задержки роста, мм				Результат
	24 ч	48 ч	96 ч	168 ч	
гель	57	58	58	58	Высокочувствителен
биокомпозиат	28	39	40	34	Высокочувствителен



а)



б)

Рис. 4. Зоны ингибирования роста культуры бактерий *Staphylococcus aureus* 209P: а) гель; б) биокомпозит, пропитанный гелем.

Таким образом, было выявлено, что выделение антибиотика локализовано в месте действия бактерий и прекращается по мере гибели микроорганизмов. В обоих случаях наблюдается высокая активность образцов к культуре *Staphylococcus aureus* 209P.

Заключение

Таким образом, в условиях эксперимента не образуются фрагменты, содержащих два заместителя в одном ангидроглюкозном звене. В образовании связи между антибиотиком и полимером носителем принимала участие первичная аминогруппа аминогликозидного радикала. Остальные функциональные группы ванкомицина не принимали участия в реакции. В масс-спектре MALDI TOF не наблюдаются продукты разрыва связи C=N.

Результаты испытаний антимикробной активности ванкомицина, включенного внутрь капсул из гиалуроновой кислоты, продемонстрировали аномально высокую антибактериальную активность. Инкапсулирование антибиотика увеличивает его активность в 6 раз.

Полученные результаты требуют дополнительных исследований.

Синтезирован полностью биоразлагаемый костный композит на основе диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, способный к локальному выделению физиологически-активных веществ. Выявлена высокая антимикробная активность данного материала по отношению к культуре *Staphylococcus aureus*. Данный костнозамещающий композит имеет потенциальные возможности применения в регенеративной медицине костных дефектов, вызываемые данным типом микроорганизмов.

Список литературы

1. Новые методы синтеза биокомпозиционных материалов для восстановительной хирургии, содержащих полимерные системы целевой доставки лекарств / А. Л. Луус, К. С. Кушнерев, А. С. Чумакова и др. // Сборник работ VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием Приоровские чтения 2020 и Конференции молодых учёных. — НМИЦ ТО им. Н.Н. Приорова Минздрава России, 2020. – С. 89-92.

УДК 378.66(09)

Лопатин Д.А., Жуков А.П.

Один из основателей кафедры химической технологии пластических масс

Лопатин Дмитрий Александрович – студент магистратуры 1-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; mailtolopatin@gmail.com.

Жуков Александр Петрович – кандидат технических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; zhukov.a.p@muctr.ru.

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

В статье рассмотрена краткая биография одного из основателей кафедры химической технологии пластических масс, его труды и научные исследования.

Ключевые слова: история кафедры, основатель, история создания пластических масс.

First Head of the Department of Chemical Technology of Plastics

Lopatin D.A., Zhukov A.P.

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

The article considers a brief biography of one of the founders of the Department of Chemical Technology of Plastics, his works and scientific research.

Key words: history of the department, founder, history of the creation of plastics.

Введение

В современном мире производство пластмасс приобрело огромные масштабы, сложно представить нашу жизнь без изделий из пластика. Сферы применения охватывают медицину, космическую, авиационную, промышленность, строительство и машиностроение, пищевую и бытовую отрасли. Такое широкое распространение можно объяснить доступностью сырьевой базы: природное сельскохозяйственное сырье и продукты переработки нефти и широким спектром свойств. Началом исследований в области пластмасс можно считать разработки Александра Паркса, который в 1870-ых годах создал новое вещество на основе нитроцеллюлозы, получившее название «паркезин». Однако первой полностью синтетической пластмассой является «Новолак» разработанный в 1907 году Лео Бакеландом в Америке.

Основная часть

Настюков Александр Михайлович (рис. 1) родился 11 октября 1868 года в Москве. Сын знаменитого московского фотографа М.П. Настюкова, владельца популярного в то время фотоателье. Среднее образование получил в 3-й московской гимназии в 1886 году.

Затем Александр Михайлович поступил в Московский университет на естественное отделение физико-математического факультета и окончил его в 1890 году с дипломом 1-й степени и золотой медалью за работу «О действии белильной извести на клетчатку» (рис. 2). После окончания университета работал в лаборатории технической химии Н.Н. Любавина, был заведующим лабораторией на фабрике удобрильных туков в Рязани в области виноделия, которая в 1893 году причислена к Министерству земледелия и государственных имуществ. В том же году Настюков А.М. был командирован на год в Крым для изучения виноградарства и виноделия, а в 1894 с

той же целью послан за границу в Копенгаген, Рим и Париж, где находился до 1899 году. После возвращения занимался виноделием в Бессарабии, в течение трех лет проводил опытные работы по применению чистых культур дрожжей в винодельческих хозяйствах [1-2].



Рис. 1. А.М. Настюков.

После возвращения из командировки в 1901 году в Московском университете он защитил диссертацию по теме «Оксицеллюлоза» на степень магистра технологии (рис. 3). В 1902 году был утвержден приват-доцентом по технологии в Московском университете. В 1906 году Настюков А.М. защитил докторскую диссертацию на тему «О конденсации циклических углеводов с целлюлозой, глюкозой и муравьиным альдегидом». В докторской диссертации (рис. 3) описывалась реакция, открытая А. М. Настюковым, взаимодействия формалина с углеводородами нефти, которая через некоторое время получила широкую известность под названием «формалиновая реакция». На основе этой реакции был создан новый тип пластмассы – «неоформалит».

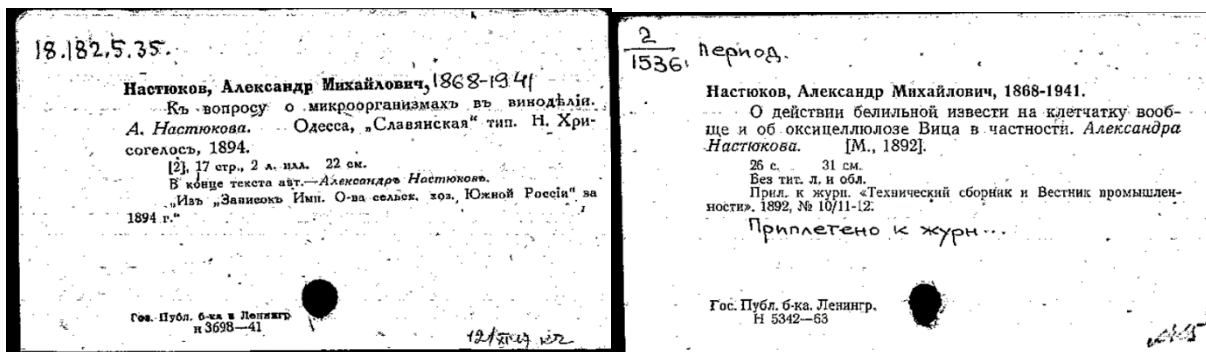


Рис. 2. Труды, изданные А.М. Настюковым в начале научной деятельности.

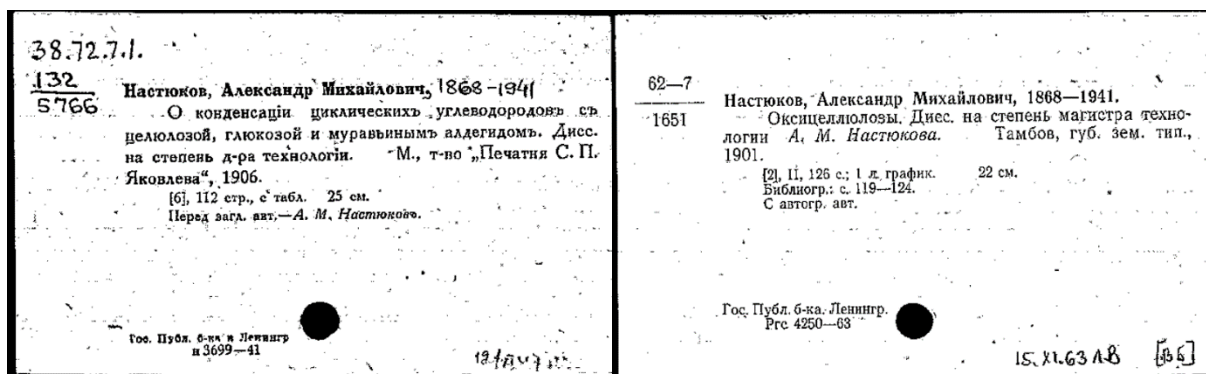


Рис. 3. Магистерская и докторская диссертации А.М. Настюкова.

В 1908 году он был назначен экстраординарным профессором Московского университета по кафедре технологии и технической химии, заведующим технической лабораторией и занимал эту должность до 1931 года, когда был назначен директором НИИ пластмасс в Москве. Но после начатой реорганизации химического факультета Московского университета в 1929 году А. М. Настюков был избран профессором вновь созданной кафедры химической технологии пластмасс МХТИ в 1933 году. Во время своей профессорской деятельности он читал курс химической технологии пластмасс.

В начале своего научного пути А.М. Настюков занимался научными исследованиями, относящимися к физиологии дрожжей, которые были тесно связаны с техническими вопросами броидильной промышленности и привлекли внимание крупнейших европейских ученых того времени, в том числе директора парижского Пастеровского института профессора П.Э. Дюкло.

В начале 1900 года научные работы А.М. Настюкова были посвящены исследованию целлюлозы, производным целлюлозы, химии нефти и пластмасс и технологии производства целлюлозы. Отмечая высокую молекулярную массу целлюлозы, он предложил рассматривать ее молекулу состоящей из 40 остатков глюкозы, подробно изучал оксигеллюлозу. В 1903 году он открыл так называемую «формалиновую пробу» - взаимодействие формалина с ароматическими углеводородами нефти в присутствии концентрированной серной кислоты, которая получила наименование реакции Настюкова и

послужила в дальнейшем основой для создания отечественных фенолформальдегидных смол и пластмасс на их основе – неоформалита. Во время первой мировой войны он разработал получение сернистых красителей – черного и хаки. Начиная с 1920 годов занимался химией пластмасс [3].

По нашим предположениям, А.М. Настюков был знаком со знаменитым химиком Д.И. Менделеевым, с которым мог встретиться на съезде «Виноделов и Виноградарей» в 1902 году в Москве, среди участников которого был Д.И. Менделеев [4-5].

В 1911 году А.М. Настюков совместно с К.Л. Маляровым были награждены Бакинской премией Эммануила Нобеля за работу «О получении и свойствах жидких продуктов конденсации ненасыщенных углеводородов нефти с формалином» [6].

А.М. Настюков опубликовал свыше 100 работ, ему принадлежит свыше 20 изобретений. Из-под его пера вышли несколько выпусков «Технической химии», издание которой было начато профессором Н.Н. Любавиным (рис. 4).

Труды, выпущенные А.М. Настюковым по направлению химической технологии:

1. Учебное пособие «Курс технической химии», 1909 год.
2. Совместная работа «Примеры технического анализа», 1910 год.
3. Учебное пособие «Примеры технических препаратов», 1911 год (рис. 4).
4. Труд «О получении и свойствах жидких продуктов конденсации ненасыщенных углеводородов нефти с формалином», 1911 год [7].

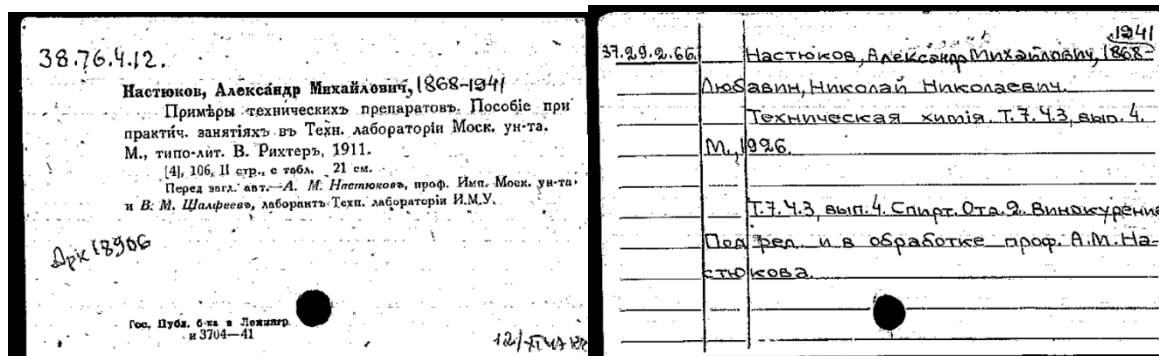


Рис. 4. Труды, изданные А.М. Настюковым в области химической технологии.

После Октябрьской революции кафедра химической технологии МХТИ им. Д.И. Менделеева была нацелена на производственную подготовку специалистов. На кафедре А.М. Настюков занимался исследованием целлюлозы и её производных, а также исследованием нефти. В результате проделанных исследований им были опубликованы около 80 статей, напечатанных в отечественных и иностранных журналах. В последний период своей деятельности в институте А.М. Настюков занимался исследованиями в области химии пластмасс. В 1934 году в МХТИ им. Д.И. Менделеева было издано первое учебное пособие – «Введение в курс технической химии пластических масс» (рис. 5) [8].

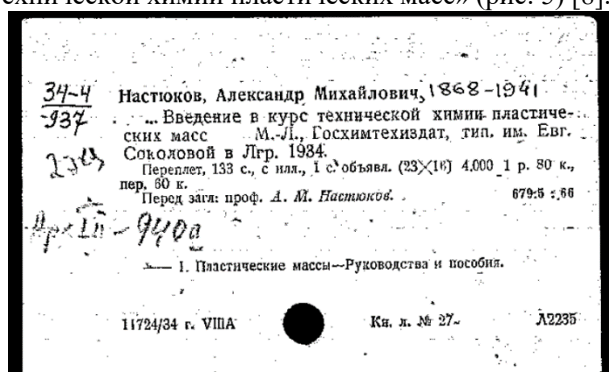


Рис. 5. Настюков А.М. «Введение в курс технической химии пластических масс».

Заключение

В России велись собственные разработки по созданию пластических масс на основе формальдегида и огромный вклад в развитие данной

области внес Александр Михайлович Настюков, открывший в 1903 году реакцию конденсации формальдегида с ароматическими углеводородами в присутствии концентрированной серной кислоты.

Список литературы

1. Вальден П.И. Очерк истории химии в России. Одесса, 1917. С.528.
2. Александр Михайлович Настюков, процессор технической химии 1 МГУ (К 35-летию ученой деятельности) // Техничко-экономический вестник. 1926. Т. VI. №3. С. 207-209.
3. Рutowский Б.Н. Проф. А.М. Настюков (некролог) // Журнал химической промышленности. 1941. Т.48. №11. С. 36.
4. Труды Съезда виноградарей и виноделов // Имп. Моск. о-во сел. хоз-ва. 1902. 758 с.
5. 3 (10) февраля 1902 года // Газетные Старости: Сайт. - URL: <http://starosti.ru/article.php?id=8691> (дата обращения 07.05.2023).
6. Премия Нобеля в Баку [Электронный ресурс] // наш Баку: Сайт. - URL: https://ourbaku.com/index.php/%D0%9F%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%B8%D1%8F_%D0%9D%D0%BE%D0%B1%D0%B5%D0%BB%D1%8F_%D0%B2_%D0%91%D0%B0%D0%BA%D1%83 (дата обращения 05.05.2023).
7. Большая советская энциклопедия. Изд. 3-е. 1974. Т. 17. С. 312.
8. Федотова О.Я. История кафедры химической технологии пластических масс (1932-1995 годы). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1996. С. 10, 42.

УДК 667.6

Овчинникова В.В., Нефедов Н.И., Мазурова Д.В., Абрашов А.А.

Исследование влияния способов обработки поверхности на антикоррозионные свойства катафорезного покрытия на основе грунтовки HR-4000ALB/HR-6000

Овчинникова Виолетта Викторовна – студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; violetta2001547@gmail.com.

Нефедов Николай Игоревич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Мазурова Диана Викторовна – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

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

В статье освещены различные способы химической подготовки поверхности перед окрашиванием. Целью данной работы является увеличение адгезии лакокрасочного покрытия к подложке за счет создания поверхностной шероховатости и улучшение его коррозионной стойкости. Приведены выводы о наилучшем способе подготовки поверхности в автомобильной промышленности. Показано, что на эффективность подготовки поверхности влияют исходное состояние используемого субстрата и подбор оптимальных технологических режимов.

Ключевые слова: подготовка, трикатионное фосфатирование, покрытия на основе циркония и/или титана, катафорез.

Investigation of the influence of surface treatment methods on the anticorrosion properties of a cataphoretic coating based on a primer HR-4000ALB/HR-6000

Ovchinnikova V.V., Nefedov N.I., Mazurova D.V., Abrashov A.A.

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

The article highlights the methods of surface pre-treatment prior painting. The purpose of which is to increase the adhesion of the paint coating to the substrate by creating surface roughness and increasing its corrosion resistance. Conclusions are drawn about the best way to prepare the surface in the automotive industry. It is shown that the initial state of the substrate used and the selection of optimal technological modes affect the efficiency of surface pre-treatment.

Key words: preparation, tricationic phosphating, coatings based on zirconium and/or titanium, cataphoresis.

Введение

Подготовка поверхности является одновременно важным и ключевым этапом обработки подложки перед нанесением лакокрасочного покрытия (ЛКП), так как состояние окрашиваемой поверхности во многом определяет надежность защиты окрашиваемого материала и долговечность ЛКП. Метод подготовки для любого типа изделий должен быть тщательно продуман и правильно выполнен с точки зрения технологии процесса.

Теоретическая часть

Коррозией металлов и их сплавов называется разрушение, вызываемое химическим или электрохимическим воздействием внешней среды на поверхность металла. Коррозия представляет собой серьезную проблему, она вызывает огромные экономические потери, в частности, в автомобильной промышленности. Даже покрытие самого высокого качества будет иметь недопустимые дефекты, если его нанести на предварительно неподготовленную поверхность [1].

Подготовка поверхности делится на механическую, термическую и химическую. Выбор конкретного метода зависит от многих факторов: материала подложки; толщины подложки; размера изделия; степени окисления и загрязнения; условий эксплуатации изделия. В промышленности большую эффективность имеют химические методы подготовки поверхности, так как они позволяют обрабатывать

изделия любой формы и размера [2]. Это универсальные и доступные методы, которые способствуют получению лакокрасочного покрытия с хорошими физико-механическими свойствами, пригодными для эксплуатации в любых условиях. Фосфатирование является одним из видов химических методов подготовки поверхности.

Существует два вида фосфатирования – аморфное (железо-фосфатирование) и кристаллическое (цинк-фосфатирование). В автомобильной промышленности используют кристаллическое фосфатирование, аморфное (железо-фосфатирование) используется в тех случаях, когда не предъявляются высокие требования к защите от коррозии [3].

Цинк-фосфатирование используется в автомобильной промышленности в качестве предварительной обработки холоднокатаной стали, оцинкованной стали (горячий цинк, электроцинк), алюминия перед покраской для улучшения коррозионной стойкости и адгезии финишных покрытий (грунт-эмаль, эмаль, лак). Используются водные растворы ортофосфорной кислоты ($\text{pH} = 2,0-3,6$), содержащие растворенный кислый фосфат цинка $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Фосфатирование проводят либо погружением в фосфатирующую ванну, либо распылением фосфатирующего раствора на металлическую поверхность [4]. В автомобильной индустрии на сегодняшний день наиболее распространены трикатионные системы, эти растворы

содержат наряду с катионами Zn^{2+} также катионы Ni^{2+} и Mn^{2+} . Катионы марганца увеличивают термостойкость и коррозионную стойкость, а катионы никеля придают хорошую адгезию катафорезного покрытия к оцинкованной стали.

Фосфатные конверсионные покрытия все чаще заменяют различными альтернативами из-за ряда недостатков с точки зрения окружающей среды, энергоёмкости и технологических процессов (шламообразование). Конверсия на основе циркония и/или титана – это альтернативный и современный метод подготовки поверхности, толщина таких покрытий ниже (нм), чем у классических цинк-фосфатных покрытий (1-2 мкм), при этом антикоррозионные свойства выше, количество шлама сокращается до 95 %. Кроме того, фосфатирующие ванны работают при температуре выше комнатной (обычно около 55 °С), то есть фосфатирование – энергоёмкий процесс. Получение конверсии на основе циркония и/или титана проводят при температуре окружающей среды (это снижает потребление энергии). Еще одно преимущество альтернативного метода - Zr имеет низкую токсичность (сбросы фосфатов из фосфатных ванн губительно влияют на подземные воды, так как фосфор – наиболее частая причина эвтрофикации пресноводных озер и водохранилищ, при этом методы очистки отходов достаточно дорогостоящие). Также для фосфатных покрытий иногда требуется дополнительная стадия – пассивация хромовой кислотой для уменьшения пористости и улучшения коррозионных характеристик [5].

Экспериментальная часть

В качестве субстратов были взяты холоднокатаная сталь (CRS) и оцинкованная сталь (HDG), стандартные пластины Gardobond фирмы Хеметалл. На пластинках проводилось получение двух видов конверсионных покрытий на основе Zr и Ti, трикатионный фосфат.

Технология подготовки поверхности трикатионного фосфатирования включала в себя 8 стадий:

1) Обезжиривание в течение 10 минут при 60 °С, $pH = 10,7$. Использовалась моющая композиция КОМОС-22 с концентрацией 20 г/л.

2) Промывка погружением в техническую воду в течение 1 минуты при комнатной температуре.

3) Промывка распылением дистиллированной водой в течение 1 минуты при комнатной температуре.

4) Активация в течение 1 минуты при комнатной температуре. В качестве активатора использовался АФ-4 с концентрацией 1 г/л. Обработка коллоидными растворами называется активацией. Коллоидные растворы фосфата титана используются для уменьшения размера кристаллов фосфата цинка. Частицы дисперсной фазы адсорбируются на поверхности металла, действуют как агенты зародышеобразования и активируют фосфатирование. Активация необходима, чтобы фосфатное покрытие имело на всей поверхности изделия равномерную структуру и одинаковый удельный вес.

5) Фосфатирование в течение 3 минут при 55 °С. Использовался концентрат КФ-16. Доведение до химического равновесия производилось 5M NaOH, $pH = 3$. В качестве ускорителя использовался $NaNO_2$ с концентрацией 0,1 г/л.

6) Промывка погружением в техническую воду в течение 1 минуты при комнатной температуре.

7) Промывка распылением дистиллированной водой в течение 1 минуты при комнатной температуре.

8) Сушка в естественных условиях.

На пластинках, на поверхности которых имелась коррозия, не наблюдалось фосфатного покрытия, поэтому можно сделать вывод о том, что на эффективность подготовки поверхности влияет исходное состояние используемого субстрата. На некоторых пластинках наблюдался неравномерный фосфатный слой, причиной может являться недостаточное обезжиривание или плохая работа ванны активации. На рисунке 1 видно, что фосфатное покрытие не однородное, не сплошное, не плотноупакованное.

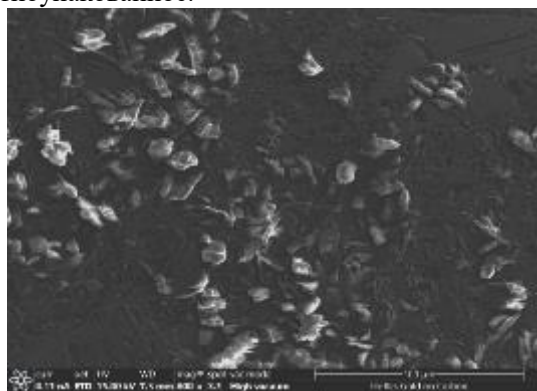


Рис. 1. СЭМ-анализ образца оцинкованной стали с неравномерным фосфатным покрытием.

На других пластинках наблюдался шлам на фосфатных покрытиях. При уменьшении скорости дозирования ускорителя $NaNO_2$ в рабочий раствор шлам не наблюдался. Также на образце холоднокатаной стали началась вторичная коррозия. Эта проблема была устранена после повышения температуры фосфатирующего раствора до нужного значения (55 °С). В конечном итоге после регулировки и проверки всех параметров получилось почти сплошное, плотноупакованное, мелкокристаллическое фосфатное покрытие на оцинкованной стали (рисунок 2).

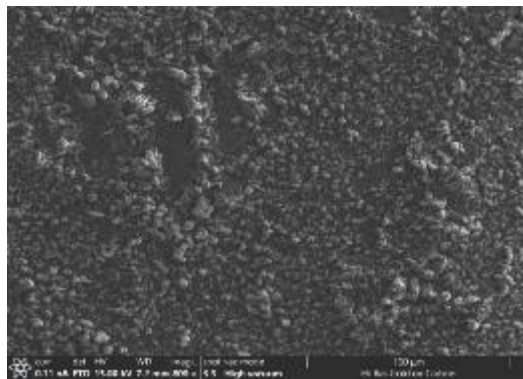


Рис.2. СЭМ-анализ образца цинк-фосфатированной оцинкованной стали.

Технология подготовки поверхности на основе Zr и Ti включала в себя 7 стадий.

1) Обезжиривание уайт-спиритом с помощью ветоши при комнатной температуре.

2) Промывка погружением в техническую воду в течение 1 минуты при комнатной температуре.

3) Промывка распылением дистиллированной водой в течение 1 минуты при комнатной температуре.

4) Осветление в 5% HNO_3 при комнатной температуре в течение 1 минуты.

5) Конверсия погружением при комнатной температуре в течение 1 минуты, pH = 4,5.

Конверсионная ванна Zr и Ti содержит гексафторциркониевую кислоту H_2ZrF_6 и гексафтортитановую кислоту H_2TiF_6 . Для регулирования pH добавлялся 5M NaOH.

6) Промывка распылением дистиллированной водой в течение 1 минуты при комнатной температуре.

7) Сушка при 60 °C.

На пластинке из оцинкованной стали началась вторичная коррозия, так как не был соблюден режим сушки, образец сушился при естественных условиях. При соблюдении всех параметров и технологии получилось конверсионное покрытие на основе Zr и Ti (рисунок 3).

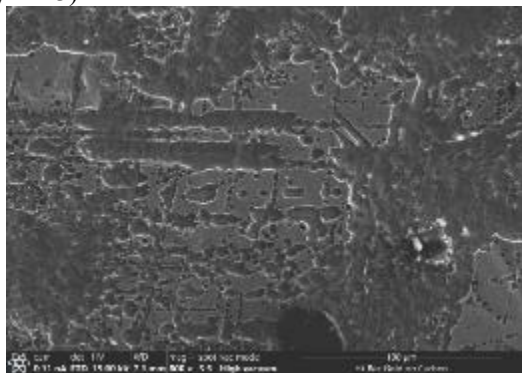


Рис.3. СЭМ- анализ образца оцинкованной стали с конверсионным покрытием на основе Zr и Ti.

Однако на холоднокатаной стали при соблюдении всех параметров наблюдалась вторичная коррозия, то есть можно сделать вывод о том, что подобранные параметры подходят для оцинкованной стали. Для

холоднокатаной стали надо продолжать подбирать параметры, например, уменьшение времени стадии осветления в 5% HNO_3 и нанесения конверсионного покрытия.

Далее, согласно технологии следует стадия нанесения катафорезного покрытия – двухкомпонентной грунтовки фирмы «Флинт» HR-4000ALB/HR-6000 Green Acrylic Coating на основе эмульсии пленкообразующего Resin HR-4000ALB и пигментной пасты Paste HR-6000 для того, чтобы оценить антикоррозионные свойства полученного ЛКП в камере соляного тумана (Ascott S120iP).

Заключение

Установлено, что на эффективность подготовки поверхности влияют исходное состояние используемого субстрата и подбор оптимальных технологических режимов. Одни и те же параметры, которые подходят для одного субстрата, например, гальванической стали, могут не подходить для другого (холоднокатаная сталь).

Список литературы

1. Чеботаревский В. В., Кондратов Э. К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1978. – 295 с.
2. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. СПб.: «Профессия», 2007. – 528 с.
3. Григорян Н. С., Акимова Е. Ф., Ваграмян Т. А. Фосфатирование: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Технология электрохимических производств". – М.: Глобус, 2008. – 138 с.
4. Doerre M., Hibbitts L., Patrick G., Akafuah N. Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review // Coatings. – 2018. – V. 8. – № 11. – P. 405.
5. Adhikari S., Unocic K.A., Zhai Y., Frankel G.S., Zimmerman J., Fristad W. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 56. – № 4. – P. 1912-1924.

УДК 667.6

Павлов А.В., Федякова Н.В., Хакимова А.И., Щербина А.А., Зеленская А.Д., Нестерова А.Г.

Пигментированное гидрофобное полиуретановое лакокрасочное покрытие

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

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

Хакимова Алина Ильдаровна – студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Щербина Анна Анатольевна – д.х.н., проректор по науке РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

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

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

Основной целью работы является разработка рецептуры пигментированного гидрофобного полиуретанового лакокрасочного материала белого цвета на основе полиуретанового лака. Гидрофобный полиуретановый лак был разработан на основе современного гидроксилсодержащего пленкообразователя, формирующего покрытие с помощью изоцианатного отвердителя.

Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, полиуретановые лакокрасочные материалы, антиобледенительные покрытия, гидрофобность.

Pigmented hydrophobic polyurethane paint coating

Pavlov A.V., Fedyakova N.V., Khakimova A.I., Shcherbina A.A., Zelenskaya A.D., Nesterova A.G.

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

The main purpose of the work is to develop a formula for a pigmented hydrophobic polyurethane paint material in white colour based on polyurethane varnish. The hydrophobic polyurethane varnish was developed on the basis of a modern hydroxyl-containing film former, forming a coating with the help of an isocyanate hardener.

Keywords: coatings, polyurethane coatings, anti-icing coatings, hydrophobicity.

Введение

Лакокрасочная промышленность относится к древнейшим отраслям химической технологии, основными направлениями деятельности которой являются производство непосредственно лакокрасочных материалов (ЛКМ) и получение лакокрасочных покрытий (ЛКП) на их основе. Лакокрасочная промышленность прошла путь от кустарного ремесла до сложных технологий, основанных на достижениях современной науки и техники [1]. На сегодняшний день в продукции данной отрасли нуждается практически каждая область народного хозяйства – машиностроение, авиация, судостроение, строительство и др.

В настоящее время полиуретановые ЛКМ способны формировать покрытия высокого качества. Интересной и перспективной областью применения данных материалов является их использование для получения гидрофобных покрытий, в частности, антиобледенительных [2].

Атмосферное обледенение – глобальная проблема, приносящая значительный экономический ущерб многим странам, преимущественно расположенным в северных широтах. Экономика этих стран ежегодно несет серьезные потери, связанные с налипающим снегом и обледенением. Наряду с традиционными методами борьбы с обледенением, важная роль на

сегодняшний день отводится специализированным (антиобледенительным) лакокрасочным покрытиям.

Традиционно гидрофобными считаются материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90 град. Гидрофобность – свойство, определяющееся не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя. Модификацией приповерхностного слоя можно достичь супергидрофобности лакокрасочного покрытия. Антиобледенительные лакокрасочные покрытия должны обладать выраженной гидрофобностью, благодаря которой может существенно снижаться образование льда на поверхности покрытия.

Цель данной работы: разработка рецептуры пигментированного гидрофобного полиуретанового лакокрасочного покрытия белого цвета на основе ранее разработанной финишной лаковой композиции, содержащей силанизированный гидроксилсодержащий пленкообразователь [2].

Экспериментальная часть

В качестве сырьевых компонентов были выбраны: - финишный гидрофобный лак [2] – для придания гидрофобных и антиобледенительных свойств на основе силанизированного гидроксилсодержащего

пленкообразователя и целевых добавок для повышения атмосферостойкости и гидрофобности;

- отвердитель – изоцианатный отвердитель алифатического ряда;

- пигмент – диоксид титана рутильной модификации;

- органические растворители.

Для проведения расчета рецептур гидрофобного ЛКМ были определены следующие характеристики исходных веществ:

- для диоксида титана были определены маслосмолемкость в соответствии с ГОСТ 21119.8 (34 г/100 г) и смолоемкость (45,3 г/100 г);

- для лаковой композиции были определены условная вязкость, ГОСТ 8420 (21 с) и массовая доля нелетучих веществ, ГОСТ 31939 (45,0 %).

Предполагалось, что при разработке рецептуры необходимо соблюсти баланс между степенью пигментирования, укрывистостью и блеском покрытия. Пигментирование пленкообразователей непосредственно влияет на блеск ЛКП, а также может

влиять и на свойства поверхности ЛКП, что особенно важно при разработке гидрофобных лакокрасочных материалов. Было разработано несколько рецептур гидрофобной полиуретановой монопигментной эмали и определены её характеристики в зависимости от степени наполнения. Для расчета рецептур были приняты укрывистости 100, 60 и 40 г/м². Для получения монопигментных эмалей была использована лабораторная диспергирующая установка ЛДУ-3 МПР и циркониевый бисер диаметром 0,8-1,2 мм в качестве подвижных диспергирующих тел. После получения пигментированных композиций и их выдержки при комнатной температуре в течение 24 часов были определены основные характеристики жидких ЛКМ, которые представлены в таблице 1.

На основе данных эмалей были получены лакокрасочные покрытия и определены их характеристики. Результаты испытаний представлены в таблицах 2, 3 и 4. Толщина покрытий составила 50-60 мкм.

Таблица 1. Характеристики гидрофобных полиуретановых эмалей

Характеристика	Эмаль - 100 г/м ²	Эмаль - 60 г/м ²	Эмаль - 40 г/м ²
Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246, (4 мм) при (20±0,5) °С, с, ГОСТ 8420	16	27	28
Массовая доля нелетучих веществ, %, ГОСТ 31939	53	63	69
Степень перетира, мкм, ГОСТ 31973	20 - 25		
Время высыхания до степени 3, ч, ГОСТ 19007	5		

Таблица 2. Адгезия покрытий



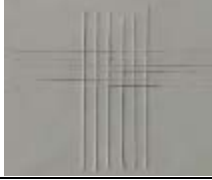
Характеристика	Покрытие - 100 г/м ²	Покрытие - 60 г/м ²	Покрытие - 40 г/м ²
Адгезия методом решетчатого надреза ГОСТ 15140			
Результат, балл	1	1	1

Таблица 3. Эластичность пленки при изгибе







Характеристика	Покрытие - 100 г/м ²	Покрытие - 60 г/м ²	Покрытие - 40 г/м ²
Эластичность пленки при изгибе ГОСТ 6806			
Результат, мм	1	1	1

Таблица 4. Прочность покрытий при ударе

Характеристика	Покрытие - 100 г/м ²	Покрытие - 60 г/м ²	Покрытие - 40 г/м ²
Прочность при ударе ГОСТ 4765			
Результат, см	50	50	50

Физико-механические характеристики полученных покрытий удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к атмосферостойким ЛКП премиум-класса.

Атмосферостойкость является важным показателем для данного класса ЛКП. Для прогнозирования атмосферостойкости покрытий необходимо понимать влияние воздействия на них различных жидкостей и УФ-облучения. Образцы помещали в дистиллированную воду и в 3 % раствор поваренной соли. Также все образцы испытывались в камере искусственной погоды (везерометре QUV Q-Lab) в течение 360 часов. После прохождения

испытаний ЛКП практически не меняли свой внешний вид, наблюдалось лишь небольшое падение блеска. Данные приведены в таблице 5.

Для определения гидрофобных свойств покрытий были измерены краевой угол смачивания ЛКП (тестовая жидкость – дистиллированная вода), а также рассчитана их свободная поверхностная энергия (таблица 6). Измерения выполнялись на приборе Dataphysics OCA 15ES, расчет свободной поверхностной энергии производился прибором для каждой капли автоматически по методу Equation of State theory.

Таблица 5. Значение блеска покрытий до и после испытаний

Образец	До воздействий, ед. блеска	После воздействия дист. воды, ед. блеска	После воздействия 3% р-ра NaCl, ед. блеска	После воздействия везерометра, ед. блеска
Покрытие - 100 г/м ²	92	87	85	88
Покрытие - 60 г/м ²	85	83	81	80
Покрытие - 40 г/м ²	82	79	77	79

Таблица 6. Определение гидрофобных свойств покрытий

Образец	Краевой угол смачивания (среднее из 10 измерений), град	Поверхностная энергия (среднее из 10 измерений), мН/м
Покрытие - 100 г/м ²	102,3	21,6
Покрытие - 60 г/м ²	99	22,9
Покрытие - 40 г/м ²	98,5	23

Полученные значения краевого угла смачивания и свободной поверхностной энергии для всех исследованных композиций можно считать удовлетворительными. Дополнительные испытания, в которых наблюдалось поведение капель воды после их попадания на ЛКП и удержания на поверхности при механическом воздействии, подтвердили гидрофобность полученных покрытий - капли приобретали форму сфер и имели небольшую площадь соприкосновения с поверхностью ЛКП, большая часть капель самопроизвольно скатывалась с покрытия.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при рецептуростроении гидрофобных полиуретановых ЛКМ необходимо соблюдать баланс между содержанием пигментов в материале, укрывистостью и блеском. Наибольшим блеском характеризуются ЛКП на основе эмали -100 г/м². Все разработанные монопигментные эмали обладают удовлетворительной атмосферостойкостью (снижение в среднем на 5% в различных средах и при

УФ-экспонировании). Максимально перспективной системой, обладающей выраженными гидрофобными свойствами, является эмаль - 100 г/м², характеризующаяся максимальным краевым углом смачивания (>102 град.) и минимальным значением рассчитанной свободной поверхностной энергии (21,6 мН/м).

Список литературы

1. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. – М.: Пэйнт-Медиа, 2007. – 548 с.
2. Павлов А.В., Федякова Н.В., Курякина О.А. Применение полиуретанового лака для создания гидрофобного лакокрасочного покрытия//Сборник материалов IX Международной научно-практической конференции: Развитие современной науки и технологий в условиях трансформационных процессов (Москва, 22 февраля 2023 г.). – СПб.: Печатный цех, 2023. – С. 265-268.

УДК 678.686.742.2

Павлов Д.П., Шишкинская В.А., Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Горбунова И.Ю.

Исследование физико-механических свойств высоконаполненных композитных материалов на основе эпоксидной смолы и вторичного полиэтилена

Павлов Даниил Петрович – магистрант 1-го курса кафедры технологии переработки пластмасс; disargo@mail.ru.
Шишкинская Вероника Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, м.н.с. лаборатории полимерных материалов ИНЭОС РАН;

Давидьянц Никита Григорьевич – магистрант 1-го курса кафедры технологии переработки пластмасс;
Кравченко Татьяна Петровна – к.т.н., с.н.с., ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс;
Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, заведующий кафедры технологии переработки пластмасс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

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

Изучены физико-механические свойства высоконаполненных композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и вторичного полиэтилена. Матрицы композиционных материалов отверждались при двух температурах: выше и ниже температуры плавления отходов полиэтилена. По мере роста степени наполнения свойства образцов снижаются. Повышение температуры прессования до 100°C не приводит к заметному изменению свойств композитов.

Ключевые слова: высоконаполненные системы, вторичный полиэтилен, эпоксидная смола, физико-механические свойства.

Investigation of physical and mechanical properties of highly filled composite materials based on epoxy resin and secondary polyethylene

Pavlov D.P.¹, Shishkinskaya V.A.², Davidyants N.G.¹, Kravchenko T.P.¹, Gorbunova I.Yu.¹

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

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

The physical and mechanical properties of highly filled composite materials based on epoxy resin and recycled polyethylene have been studied. Matrices of composite materials were cured at two temperatures: above and below the melting point of the waste. As the degree of filling increases, the properties of the samples decrease. An increase in the pressing temperature to 100 °C does not lead to a noticeable change in the properties of composites.

Key words: highly filled systems, recycled polyethylene, epoxy resin, physical and mechanical properties.

Введение

С каждым годом объемы производства полимеров, а, следовательно, и количество образующихся при этом отходов постоянно увеличивается [1]. Сейчас на Земле присутствует примерно 6,3 миллиарда тонн пластикового мусора, масса которого удвоится к середине этого столетия [2,3]. Поэтому вопрос об охране окружающей среды стоит достаточно остро [4]. Накопление отходов превращается в глобальную проблему и становится опасной угрозой окружающей среде и общественному здоровью в большинстве стран мира.

В настоящее время наиболее востребованным и экономически оправданным методом борьбы с полимерными отходами является их вторичная переработка (рециклинг). Рециклинг позволяет экономить как на энергии (которая была бы потрачена на создание первичного полимера), так и на стоимости исходного сырья (для получения полимерной продукции) [5]. Один из вариантов рециклинга - использование измельченных полимерных отходов в составе композитных материалов в качестве наполнителей. Однако этот прием будет экономически оправдан при получении композитов с высокой степенью наполнения [6].

Для получения высоконаполненных композитов с дисперсным наполнителем традиционно используют частицы разных размеров, что позволяет достичь более плотной их упаковки [7-9]. Кроме того, достичь высоких степеней наполнения (более 70 об. %) при минимальной дефектности материала можно при введении в полимер частиц разной формы.

Смешение эпоксидной смолы с каучуком или термопластами является известным способом повышения трещиностойкости эпоксидных композитов, улучшения их эксплуатационных свойств, особенно ударной вязкости [10]. В работе выдвинуто предположение, что наполнение эпоксидной смолы частицами из термопластичного полимера, т.е. частицами, модуль упругости которых меньше модуля упругости матрицы, позволит получить материал с удовлетворительными механическими свойствами.

Цель работы - получение монолитных плотноупакованных высоконаполненных композитов на основе эпоксидной смолы и измельченных отходов полиэтилена и изучение их физико-механических свойств.

Экспериментальная часть

Матричным полимером служила эпоксидная смола марки ЭД-20, содержащая 10 мас. % разбавителя марки ДЭГ-1 и отвержденная Этал-45М. Концентрация

отвердителя составляла 50 мас. % от общей массы смолы и разбавителя. Наполнителем служили частицы вторичного полиэтилена, полученные методом упруго-деформационного измельчения. Измельченные отходы со средним размером частиц от ~0,6 до ~1,4 мм включали полиэтилен низкой и высокой плотности при их соотношении 1:1. Порошок наполнителя смешивали с матричным полимером при комнатной температуре. Смеси с различным содержанием наполнителя перерабатывали методом горячего прессования при 70 или 100°C в течение 1 часа под давлением (2,45 МПа). После охлаждения прессформы до ~40°C в течение 30 мин образец извлекали из прессформы и выдерживали в термошкафу 2 часа при 70°C.

Температурный режим переработки смесей выбирался, исходя из результатов дифференциально-термического анализа порошка отходов, который проводили на термоанализаторе ДСК-500 при скорости нагрева 20 град/мин. Была выбрана температура 70°C, лежащая в температурном интервале плавления порошка полиэтилена 85 - 100°C.

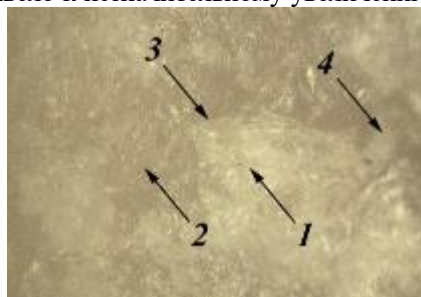
Определение физико-механических свойств (твердость по Шору D и ударную вязкость) образцов полученных композиционных материалов проводили по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТов.

В результате испытаний были получены значения, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Свойства композитов на основе эпоксидной смолы и измельченных отходов полиэтилена

Содержание наполнителя, мас. %	Шор D	A, кДж/м ²
Температурно-временной режим переработки смеси: T ₁ = 70°C, t = 1 час, T ₂ = 70°C, t = 2 часа.		
60	73	2,4
80	68	1,3
90	64	1,0
95	60	0,9
Температурно-временной режим переработки смеси: T ₁ = 100°C, t = 1 час, T ₂ = 70°C, t = 2 часа.		
60	74	3,2
80	67	1,4
90	66	1,2
95	65	1,0

Повышение температуры прессования от 70°C до 100°C привело к незначительному увеличению свойств



а

композитов. Возможно, разогрев матричного полимера в ходе отверждения и, как следствие, повышение температуры образца привели к плавлению полиэтиленовых частиц, что снижало влияние заданной температуры переработки смесей.

Как видно из приведенных в таблице значений, твердость композитов монотонно уменьшается с ростом содержания более мягкого по сравнению с матричным полимером наполнителя. Обращает на себя внимание существенное уменьшение значений ударной вязкости при переходе от композита с 60 мас. % полиэтиленовых частиц к образцу, содержащему 80 мас. % наполнителя. Полученный результат позволяет предположить об инверсии фаз в дисперсно-наполненном композите, а именно, при содержании частиц, способных расплавиться в условиях переработки смеси, они могут образовать непрерывную фазу (дисперсионная среда), а матричный полимер из-за низкого своего содержания, наоборот, перейти из непрерывной фазы в дисперсную. Способствовать этому переходу будет и недостаточная адгезия наполнителя к матрице.

На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности образцов, сделанные на оптическом микроскопе Vision Engineering TIM 5.

Наличие ярко выраженного переходного слоя 3 между двумя фазами (полиэтиленом 1 и эпоксидной смолой 2) позволяет судить о недостаточной смачиваемости наполнителя, что влияет на адгезионную прочность. Область 4 соответствует дефекту на поверхности образца. Низкое качество поверхности свойственно для всех полученных образцов. Повышение температуры не оказывает существенного влияния на ее улучшение.

Недостаточная адгезионная прочность между матрицей и наполнителем также подтверждается фотографией поверхности излома (рис. 1, б). При разломе плохо смоченные частицы полиэтилена 1 вырываются из матрицы, предположительно, по границе раздела фаз, образуя пустоты 2, 3. Такое поведение свойственно для систем со слабым межфазовым взаимодействием.

Обе микрофотографии подтверждают, что при содержании наполнителя от 60 до 80 и особенно до 95 мас. % качество смачивания частиц полиэтилена эпоксидной смолой недостаточно для получения композиционного материала с повышенными физико-механическими свойствами.



б

Рис. 1. Фотографии поверхности образцов с содержанием наполнителя 60 мас. %: а – исходный вид поверхности образца, полученного при 70°C (приближение ×20); б – поверхность излома образца, полученного при 100°C (приближение ×5).

Межфазный слой исследуемого высоконаполненного композиционного материала является слабым местом композита вне зависимости от температуры переработки.

Заключение

В работе по описанной технологии были получены монолитные высоконаполненные композиты на основе эпоксидной смолы и измельченных полиэтиленовых отходов с содержанием последних до 95 мас. %. При разработке подобных систем, в которых температура плавления полимерных частиц, выступающих в роли наполнителя, близка к температуре отверждения олигомерной матрицы, стоит уделить особое внимание температурному режиму переработки смеси и уровню адгезионного взаимодействия поверхности частиц с матричным полимером. Снижение температуры отверждения и ее контроль, а также предварительное аппретирование полимерных частиц [11] являются необходимыми условиями создания высоконаполненных полимерных композитов с улучшенными прочностными характеристиками.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №075-03-2023-642 Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Современные технологии переработки полимерных отходов и проблемы их использования / В. Н. Шахова, А. А. Воробьева, И. А. Виткалова [и др.] // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 11-2. – С. 320-325.
2. Филатов В. В. Рециклинг полимерных отходов производства и потребления на основе биотехнологических инноваций / В. В. Филатов, И. М. Рукина, В. И. Голованов // Муниципальная академия. – 2018. – № 3. – С. 135-142.
3. Рукина И.М., Филатов В.В. Отходы производства и потребления как стратегический ресурс экономики будущего // Микроэкономика. – 2017. – №5. – С. 57-63.
4. Задорожная Л. Е. Мировая и отечественная практика безотходного производства посредством перехода к циркулярной экономике / Л. Е. Задорожная // Экономический вестник ИПУ РАН. – 2020. – Т. 1. – № 1. – С. 106-124.
5. Супрун Л. В. Анализ и решение проблемы утилизации и вторичной переработки полиэтилентерефталат (ПЭТ) отходов в городе Томске / Л. В. Супрун, С. В. Романенко, Т. С. Цыганкова // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4(5). – С. 107-112.
6. Утилизация и вторичная переработка полимерных отходов [Электронный ресурс] / Отраслевой портал Отходы.ру: сайт. URL: <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=134> (дата обращения: 12.04.2023)
7. Черкасов В. Д. Демпфирующие свойства полимерных композиционных материалов // Вестник МГУ. – 1993. – №1. – С. 70-74.
8. Хархардин А. Н. Композиционные материалы с дискретным наполнителем / А. Н. Хархардин, Р. В. Лесовик // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2007. – № 3. – С. 36-59.
9. Бондалетова Л.И., Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.
10. Лобанов М. В. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов / М. В. Лобанов, А. И. Гуляев, А. Н. Бабин // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2016. – Т. 58, № 1. – С. 3-15.
11. Гуляев А. И. Методологические вопросы анализа фазовой морфологии материалов на основе синтетических смол, модифицированных термопластами (обзор) / А. И. Гуляев, П. Л. Журавлева // Труды ВИАМ. – 2015. – № 6. – С. 9.

УДК 678.746.2.139

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

Устранение запаха эмульсионных акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков

Плешкевич Дмитрий Владиславович – магистрант 1 курса кафедры технология композиционных материалов и малотоннажного синтеза; pleshkevich.2015@mail.ru.

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

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

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

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

Осипчик Владимир Семёнович – д.т.н., профессор кафедры технология переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева;

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

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

В статье рассмотрена возможность устранения запаха акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков, получаемых эмульсионным методом. Запах обусловлен наличием в составе пластиков остатков третичного додецилмерcaptана, используемого на стадии синтеза исходных сополимеров. Показано, что ведение эпоксидного олигомера в состав пластиков способствует существенному снижению их запаха: со степени 5 баллов (отчетливый) до 1 балла (очень слабый) по известной 6-бальной оценке запаха полимерных материалов. Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирольные пластики, запах, свойства, эпоксидный олигомер.

Deodorizing Emulsion Acrylonitrile Butadiene Styrene Plastics

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

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

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

The article considers the possibility of eliminating the smell of acrylonitrile butadiene styrene plastics obtained by the emulsion method. The smell is due to the presence in the composition of plastics of residues of tertiary dodecylmercaptan used at the stage of synthesis of the initial copolymers. It has been shown that the addition of an epoxy oligomer to the composition of plastics contributes to a significant reduction in their odor: from 5 points (distinct) to 1 point (very weak) according to the well-known 6-point assessment of the smell of polymeric materials.

Key words: acrylonitrile butadiene styrene plastics, smell, properties, epoxy oligomer

Введение

В ряду известных термопластов хорошо заметны акрилонитрилбутадиенстирольные пластики (АБС-пластики). Достаточно высокая жесткость и стойкость к ударным нагрузкам, в том числе при низких температурах, хорошие электроизоляционные свойства, химической стойкость, хорошая перерабатываемость методами экструзии и литья под давлением и ряд других показателей обеспечили АБС-пластиком широкое использование практически во всех областях деятельности человека. Новой областью применения данного материала является 3D-печать.

В России АБС-пластики производят два предприятия: АО «Пластик», г. Узловая, мощность производства 23000 тонн в год [1] и ПАО «Нижекамскнефтехим» [2], мощность производства 50000 тонн в год [3]. По данным [4] общая мощность отечественных предприятий в 2020 году составляла 83000 тонн в год. Доля АО «Пластик» в общем объеме производства отечественных АБС-пластиков в 2016 году составляла 70%, в 2018 году – 80% [5].

Производство АБС-пластиков в г. Узловая было организовано в 1973 году по эмульсионной

технологии японской компании Asahi Chemical International. На сегодня в ассортименте компании 15 марок АБС-пластиков: 10 литьевых, 2 экструзионные и 3 марки для модификации жесткого поливинилхлорида [1].

Производство АБС-пластиков в г. Нижекамск было организовано в 2012 году по технологии компании Polimeri Europa [3]. На сегодня, согласно данным [2], в ассортименте компании 2 марки АБС-пластиков литьевого назначения: ABS 1035 и ABS 2332. В 2013 году [3] сообщалось о выпуске 7 марок АБС-пластиков: 5 литьевых и 2 экструзионных.

Реальное потребление АБС-пластиков в нашей стране в 2021 и 2022 годах составило соответственно 57600 и 55100 тонн, в том числе 38100 и 28500 тонн продукции зарубежного производства [6]. Сопоставляя объемы потребления и импорта АБС-пластиков нетрудно сделать вывод о том, что экономические санкции со стороны ряда стран Западной Европы и США открыли российскому производителю реальные возможности увеличения своих объемов производства. Однако сам факт импорта указывает и на то, что ассортимент и качество отечественных АБС-пластиков не вполне

удовлетворяет отечественного потребителя. Понятие «качество», конечно, весьма широкое. Важным показателем качества любого материала является запах. Характерный запах, для некоторых людей и неприятный, присущ АБС-пластикам, получаемым эмульсионным способом (АО «Пластик»).

Запах АБС-пластиков, получаемых методом эмульсионной привитой сополимеризации, обусловлен наличием в их составе остатков меркаптанов, применяемых в процессе синтеза исходных АБС-сополимеров в качестве регулятора их молекулярной массы [7], в частности, третичного додецилмеркаптана (ТДДМ).

Возможные пути устранения запаха эмульсионных АБС-пластиков, связанные, в частности, с окислением ТДДМ, рассмотрены в работе [8].

Представляется возможным устранение запаха эмульсионных АБС-пластиков и путём вовлечения ТДДМ в химические реакции, обеспечивающие получение соединений с большей молекулярной массой и, следовательно, меньшей летучестью. О возможности протекания таких реакций свидетельствуют исследования процессов отверждения эпоксидно-тиоколовых композиций [9].

Целью работы явилась апробация возможности устранения запаха эмульсионных АБС-пластиков путём введения в их состав эпоксидных олигомеров.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились АБС-сополимер одной из пилотных партий АО «Пластик» и эпоксидный олигомер марки SM-828 (КНР). Содержание олигомера составляло 0,3, 1,0 и 1,5 % сверх 100 % АБС-сополимера.

Материалы для исследований готовили следующим образом. Эпоксидную смолу предварительно

растворяли в метиловом спирте. Получаемым раствором пропитывали порошкообразный АБС-сополимер с применением верхнеприводной мешалки. Далее композиции сушили в термошкафу при температуре 80 °С в течение 4 часов до постоянной массы, гранулировали и перерабатывали литьем под давлением.

Грануляцию материалов осуществляли на экструзионной линии на базе одношнекового экструдера Schwabentan с диаметром шнека 32 мм и L/D 24 при частоте вращения шнека 24 об/мин. Температурный режим по зонам: 170-180-190 °С, температура головки составляла 190 °С.

Стандартные образцы брусков (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017) получали литьем под давлением на термопластавтомате марки ДХ-3224. Температура по зонам пластилятора ТПА для композиций, содержащих 0,3 и 1,0 % эпоксидного олигомера, составляла 210-190 °С, для композиций, содержащих 1,5 % олигомера, – 220-210 °С. Давление литья 60 МПа, время цикла литья 50 с.

Показатель текучести расплава (ПТР), предел текучести при растяжении (σ_{RT}), прочность при разрыве (σ_{RP}), ударную вязкость по Изоду (a_{II}) и теплостойкость по Вика (Тв) определяли по ТУ 2214-019-00203521-96 на АБС-пластики. Относительные удлинения при пределе текучести и разрыве (ϵ_{RT} , ϵ_{RP}) определяли по изменению расстояния между зажимами (ГОСТ 11262). Литьевую усадку фиксировали по соотношениям длин формирующих полостей и получаемых брусков ($U_{ЛБ}$) и лопаток ($U_{ЛЛ}$).

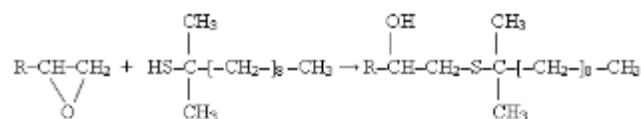
Запах определяли по методике [10].

Проведенные исследования показали, что введение эпоксидного олигомер марки SM-828 в состав АБС-сополимера существенно снижает его запах (таблица 1).

Таблица 1. Базовые полимеры: производство, импорт, экспорт, потребление

Композиция	Запах в баллах по МУК 2.3.3.052-96					
	нет запаха	очень слабый	слабый	заметный	отчетливый	очень сильный
	0	1	2	3	4	5
АБС-пластик						5
АБС + 0,3 % SM-828					4	
АБС + 0,5 % SM-828				3		
АБС + 1,0 % SM-828			2			
АБС + 1,5 % SM-828		1				

Одно из двух возможных направлений реакций представлено ниже:



Физико-механические свойства полученных модифицированных АБС-пластиков представлены в таблице 2. Видно, что введение эпоксидного

олигомера в состав АБС-пластика не оказывает заметного влияния на свойства АБС-пластика за исключением, пожалуй, показателя текучести расплава. Снижение последнего показателя указывает на сшивку макромолекул АБС-сополимера. Этот момент требует проработки. При необходимости вопрос повышения текучести последнего материала может быть решен путём дополнительного введения в его состав смазывающих добавок (солей металлов синтетических жирных кислот, восков, малых добавок жидких полиорганосилоксанов).

Таблица 2. Физико-механические свойства АБС-пластика с добавками эпоксидного олигомера

Показатель	Содержание эпоксидного олигомера SM-828, %/100 массовых частей АБС-сополимера				
	0	0,3	0,5%	1,0	1,5%
ПТР, г/10мин.	4,9	5,3	5,3	4,2	3,2
Тв, °С	94	93	94	94	94
a_n , Дж/м ²	16,0	16,3	17,6	17,2	17,1
σ_{PT} , МПа	32,9	32,9	32,9	33,0	39,6
ϵ_{PT} , %	5,8	5,8	6,1	5,8	7
σ_{PP} , МПа	28,2	29,2	27,7	26,7	32,9
ϵ_{PP} , %	35	27	31,5	32,4	22
УЛ-Б, %	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2
УЛ-Л, %	0,9	0,9	0,6	0,9	0,6

Эпоксидный олигомер вводили в состав АБС-пластика из раствора. Но, думается, можно использовать и другие способы, не связанные с применением дорогостоящих и пожароопасных органических растворителей, например, с использованием соответствующих концентратов, содержащих эпоксидный олигомер, и быстроходных смесителей.

Заключение

Показано, что использование в качестве целевого модификатора эпоксидного олигомера способствует существенному устранению запаха эмульсионных АБС-пластиков. При этом не наблюдается заметного снижения механических свойств получаемых материалов.

Выполнено при финансовой поддержке

Министерства науки и высшего образования

Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория «умных» материалов и технологий», номер FSSM-2021-0013.

Список литературы

1. АБС-пластик [Электронный ресурс] // АО «Пластик»: сайт:– URL: <http://oaoplastic.ru/products/abs-plastics> (дата обращения 16.05.2023).
2. АБС-пластик [Электронный ресурс] // ПАО «СИБУР-Холдинг»: сайт. – URL: https://shop.sibur.ru/catalog/abs_plastik/ (дата обращения 16.05.2023).
3. ОАО «Нижнекамскнефтехим» запустило производство АБС-пластиков [Электронный ресурс] // ПАО «Нижнекамскнефтехим»: сайт. Новости, 18.04.2013. – <https://www.nknh.ru/pressroom/news/oaonizhnekamskneftekhim-zapustilo-proizvodstvo-abs-plastikov/> (дата обращения 20.04.2022).
4. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. – М.: НИУ ВШЭ, 2020. – 74 с.

5. АБС-пластики: баланс мирового рынка и тенденции развития в России. Презентация АО «Пластик» на международной выставке INTERPLASTICA. Москва, 2019 [Электронный ресурс] // INTERPLASTICA: сайт. – URL: http://interplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2019-03/ТД%20Пластик.pdf (дата обращения 17.05.2023).

6. Кацевман М.Л. Состояние отрасли переработки полимеров России. Ключевые точки роста. – Презентация. Москва, RUPLASTICA, 24.01.2023 [Электронный ресурс] // RUPLASTICA: сайт. – URL: https://ruplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2023-01/М.Л.%20Кацевман.%20СОЮЗ%20ПЕРЕРАБОТЧИКОВ%20ПЛАСТМАСС.%20Состояние%20отрасли%20переработки%20полимеров%20в%20России.pdf (дата обращения 05. Мая 2023 года).

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

8. Коробко Е.А., Алексеев А.А, Плешкевич Д.В. Совершенствование свойств АБС-пластиков // Всеросс. научно-техн. конф. «Проблемы науки». Материалы конференции. Химия, химическая технология и экология. – ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал), Новомосковск, 2022. – С. 464-472.

9. Лабутин А.Л., Монахова К.С., Фёдорова Н.С. Антикоррозионные и герметизирующие материалы на основе жидких каучуков. – М.-Л.: Химия, 1966. – 208 с.

10. Санитарно-химическое исследование изделий из полистирола и сополимеров стирола. Методические указания. МУК 2.3.3.052-96. – М.: Информационно-издательский центр Роспотребнадзора России, 1996. – 33 с.

УДК 66.065:547.781

Полуешкина В.И., Шутов В.В., Горбунова И.Ю.

Влияние имидазолов на процесс отверждения бензоксазина ВА-а

Полуешкина Влада Игоревна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;
Шутов Вячеслав Викторович – аспирант, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс,
shutov.v.v@muctr.ru.

Горбунова Ирина Юрьевна – д.х.н., профессор, зав. кафедрой технологии переработки пластмасс;
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрены особенности процесса отверждения бензоксазина ВА-а на основе бисфенола-А и анилина в присутствии катализаторов: 2-метилимидазола и 2-фенилимидазола.

Ключевые слова: бензоксазин, кинетика, изоконверсионный анализ, имидазолы, отверждение.

The effect of imidazoles on the curing process of BA-a benzoxazine

Polueshkina V.I., Shutov V.V., Gorbunova I.Yu.

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

This article discusses the features of the curing process of benzoxazine BA-a based on bisphenol-A and aniline in the presence of catalysts: 2-methylimidazole and 2-phenylimidazole.

Key words: benzoxazine, kinetics, isoconversional analysis, imidazoles, curing.

Введение

Бензоксазины – это сравнительно новый класс терморепактивных материалов, находящийся в стадии непрерывной разработки. Помимо свойств, присущие фенольным или эпоксидным смолам, бензоксазиновые связующие обладают уникальными характеристиками, включающими в себя почти нулевую усадку при отверждении, отличные механические свойства, высокую температуру стеклования [1]. Однако, известны и такие их недостатки, как достаточно высокая температура отверждения, находящаяся для многих бензоксазинов в области выше 180°C, что может ограничивать их применение в качестве связующих в композиционных материалах.

С целью понижения температуры отверждения бензоксазинов используют различные катализаторы, одним из которых является имидазол и его производные. Исследование кинетических закономерностей процесса отверждения таких систем является важным как с позиции фундаментального исследования, так и с прикладной точки зрения.

Исходя из этого, целью данной работы являлось изучение кинетических закономерностей процесса отверждения бензоксазинового мономера и установление влияния имидазолов на этот процесс, выявление кинетических особенностей отверждения таких систем.

Экспериментальная часть

В работе использовался бензоксазин марки Araldite MT 35600 Huntsman. Структурная формула бензоксазина приведена на рисунке 1.

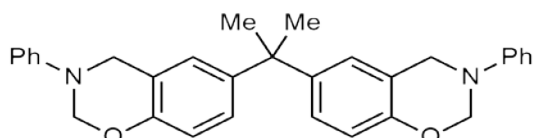
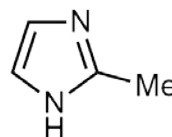
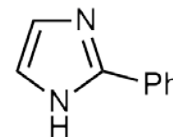


Рис.1. Структурная формула мономера ВА-а.

В качестве катализаторов основного типа использовались имидазолы, изображённые на рисунке 2. Количество катализатора во всех системах составляло 5 массовых частей.



(a)



(b)

Рис.2. Структурные формулы: а – 2-метилимидазол; б – 2-фенилимидазол.

Для кинетических исследований процесса отверждения в работе использовался дифференциальный сканирующий калориметр DSC 214 Polyma (Netzsch, Зельб, Германия). С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии в неизотермическом режиме с постоянной скоростью нагрева определяли тепловой эффект химической реакции (Q_{total}).

Теплота процесса $Q(t)$, выделившаяся к определённому моменту времени, определялась путём интегрирования площади под пиком, ограниченной кривой теплового потока с одной стороны и базовой линией с другой стороны, начиная с момента начала реакции t_0 и до момента t .

$$Q(t) = \int_{t_0}^t \frac{dQ}{dt} dt \quad (1)$$

Если момент времени t соответствует моменту окончания реакции t_{total} , то определённая таким образом теплота представляет собой полную теплоту процесса отверждения (Q_{total}) при выбранной температурной программе.

Значение степени превращения α как функции от времени t определяли по отношению теплоты, выделившейся к определённому моменту времени, отнесенной к полной теплоте процесса отверждения.

$$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_{total}} \quad (2)$$

Значение степени превращения α предварительно отверждённых образцов определяли по отношению остаточной теплоты химической реакции (Q_{res}) к общему тепловому эффекту (Q_{total}).

$$\alpha = 1 - \frac{Q_{res}}{Q_{total}} \quad (3)$$

Для обработки данных использовалось программное обеспечение Proteus Thermal Analysis версии 8.0.2 (Netzsch, Selb, Германия).

На основании полученных методом ДСК данных о процессе отверждения бензоксазина и систем с катализатором было показано, что, действительно, имидазолы ускоряют процесс отверждения бензоксазина. Температура пика тепловыделения для бензоксазина при скорости нагрева 10 К/мин составила 244°C. Для систем с катализаторами пик сместился на 25°C для системы с 5 м.ч. 2-PhIm и на 48°C для системы с 5 м.ч. 2-MeIm в сторону меньших температур. Смещение пика в область более низких температур свидетельствует о том, что при введении катализатора реакция отверждения начинается гораздо раньше и при значительно более низких температурах.

Тепловой поток dQ/dt , измеряемый прибором ДСК, пропорционален полной теплоте Q_{total} , выделяемой в ходе реакции, и скорости процесса отверждения $d\alpha/dt$:

$$\frac{dQ}{dt} = Q_{total} \frac{d\alpha}{dt} \quad (4)$$

Скорость реакции процессов, проходящих в конденсированной фазе, в общем случае может быть представлена следующим выражением [2]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (5)$$

В выражении (5) $k(T)$ – зависящая от температуры константа скорости реакции, а $f(\alpha)$ – кинетическая модель процесса. Температурная зависимость константы скорости реакции может быть представлена уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

При помощи интегрального изоконверсионного метода Вязовкина были получены зависимости энергии активации E_α процесса отверждения от степени конверсии α . Нижний индекс α означает, что данный параметр рассчитан для определённой степени конверсии, т.е. является изоконверсионным значением. В соответствии с методом, предложенным Вязовкиным [3], энергия активации процесса отверждения при определённой степени конверсии α может быть найдена из выполнения условий минимума выражения (7).

$$\left| n(n-1) - \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \left\{ \frac{I(E_\alpha, T_{\alpha,i}) \beta_j}{I(E_\alpha, T_{\alpha,j}) \beta_i} \right\} \right| = \min \quad (7)$$

В этом выражении $\beta = dT/dt$ – скорость нагрева, n – число экспериментов (в нашем случае $n = 3$, т.к. было выбрано три скорости нагрева 5, 10 и 20 К/мин в диапазоне температур от 30 до 350 °C), а $I(E_\alpha, T_{\alpha,i})$

представляет собой температурный интеграл $\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E_\alpha}{RT}\right) dT$.

Вычисления, связанные с нахождением зависимости энергии активации, проводились в рабочей среде MATLAB®. Полученные зависимости энергии активации от степени отверждения представлены на рисунке 3.

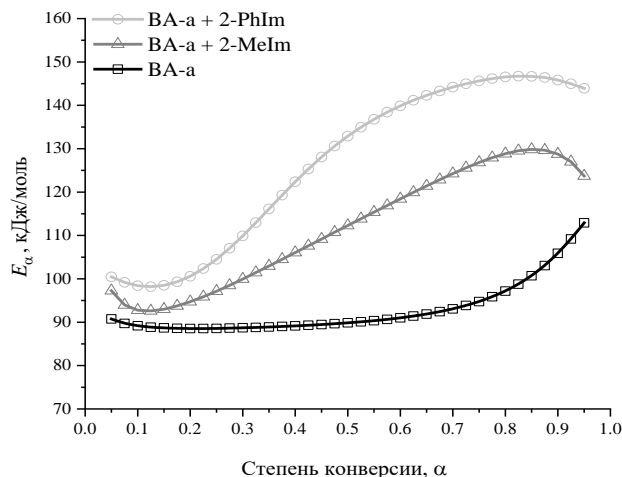


Рис. 3. Зависимость энергии активации E_α от степени конверсии α для ВА-а (□) и систем ВА-а + 2-PhIm (○) и ВА-а + 2-MeIm (Δ). Количество катализатора во всех системах составляло 5 м. ч.

Как видно из рисунка 3, зависимость энергии активации процесса отверждения ВА-а лежит значительно ниже, чем зависимости, рассчитанные для систем с катализаторами. С введением катализаторов из ряда имидазолов энергия активации процесса отверждения возрастает во всем диапазоне степеней отверждения, что является достаточно необычным для случая катализа. Однако, как известно, константа скорости реакции $k(T)$, а, следовательно, и скорость реакции da/dt , определяется не только энергией активации, но и значением предэкспоненциального фактора A в уравнении Аррениуса.

Таким образом, возрастание предэкспоненциального фактора также влечёт за собой увеличение скорости процесса отверждения. По этой причине, при рассмотрении процессов отверждения следует уделять внимание не только анализу зависимости энергии активации данного процесса от степени отверждения, но и аналогичной зависимости A от α . Такая зависимость может быть получена при помощи существующего так называемого компенсационного эффекта [4]:

$$\log A = aE + b \quad (9)$$

В выражении (9) величины a и b – компенсационные параметры, которые выявлены путём построения найденных пар величин ($\log A - E$), полученных при помощи обработки данных определённой кинетической моделью $f(\alpha)$. Для такого анализа чаще всего используется последовательно несколько моделей, например, кинетическая модель

реакции 1-го порядка $f(\alpha)=(1-\alpha)$, или кинетическая модель реакции n-го порядка $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$, для каждой из которых находят оптимальные значения $\log A$ и E .

Действительно, полученные зависимости предэкспоненциального фактора от степени конверсии показали, что для систем с имидазолами предэкспоненциальный фактор лежит практически на два десятичных порядка выше по сравнению с чистым бензоксазином.

Заключение

Были исследованы некоторые кинетические особенности отверждения бензоксазинового мономера и влияние имидазолов на этот процесс. Присутствие имидазолов ускоряет отверждение бензоксазинов в несколько раз, что позволяет проводить процесс при более низких температурах. Показано, что такие процессы характеризуются повышенными значениями энергии активации.

Однако при этом возрастает и предэкспоненциальный фактор, что и обуславливает увеличение скорости отверждения.

Список литературы

1. Ishida H., Agag T. Handbook of Benzoxazine Resins. Elsevier, 2011. –709 p.
2. Vyazovkin S. et al. ICTAC Kinetics Committee. –2011. –Vol. 520. –№ 1–2. –P. 1-19.
3. Vyazovkin S., Dollimore D. Linear and Nonlinear Procedures in Isoconversional Computations of the Activation Energy of Nonisothermal Reactions in Solids // J. Chem. Inf. Comput. Sci. –1996. –Vol. 36. – № 1. –P. 42-45.
4. Sbirrazzuoli N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way // Thermochimica Acta. –2013. –Vol. 564. –P. 59–69.

УДК 678.745.32-136.22-134-622

Саиф Хани Валид Наджи Ахмед, Коробко Е.А., Алексеев А.А., Осипчик В.С.

Гидролитическая устойчивость эмульсионных акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров

Саиф Хани Валид Наджи Ахмед – магистрант 1 курса кафедры технологии композиционных материалов и малотоннажного синтеза; hani645@gmail.com;

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

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

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

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

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

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

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

В статье рассмотрена ситуация на российском рынке акрилонитрилбутадиенстирольных пластиков. Выявлена гидролитическая устойчивость акрилонитрилбутадиенстирольных сополимеров в кипящем 10%-ном водном растворе гидроксида калия в течение 15, 30 45 и 60 минут при температуре кипения раствора. Гидролитическая обработка сопровождается выделением аммиака. В предельном случае (60 минут) относительное удлинение при разрыве снижается на 46 %, теплостойкость повышается на 5 градусов. Снижение показателя текучести расплава, повышение предела текучести при растяжении и прочности при разрыве незначительны (в пределах не более 10 %).

Ключевые слова: акрилонитрилбутадиенстирольные пластики, рынок, гидролиз, свойства.

Deodorizing Emulsion Acrylonitrile Butadiene Styrene PlasticsSaif Hani Waleed Najji Ahmed¹, Korobko E.A.¹, Alekseev A.A.¹, Osipchik V.S.²¹Novomoskovsk Institute (branch) of the D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Tula region, Russian Federation²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

The article considers the situation on the Russian market of acrylonitrile butadiene styrene plastics and the hydrolytic stability of acrylonitrile butadiene styrene copolymers in a boiling 10% aqueous solution of potassium hydroxide for 15, 30 45 and 60 minutes. at the boiling point of the solution. Hydrolytic treatment is accompanied by the release of ammonia. In the limiting case (60 minutes), the elongation at break is reduced by 46%, the heat resistance is increased by 5 degrees. The decrease in the melt flow index, the increase in the tensile yield strength and tensile strength are insignificant (within no more than 10%).

Key words: acrylonitrile butadiene styrene plastics, market, hydrolysis, properties.

Введение

Акрилонитрилбутадиенстирольный пластик (АБС-пластик) – единственный в ряду базовых полимеров России, показавший положительную динамику роста объёмов производства в период 2021-2022 годов, причём, немалую – более 17 % (табл. 1).

Произошедшее в этот период снижение импортных поставок АБС-пластиков на 7600 тонн (на 8 %) было более чем наполовину компенсировано национальными производителями данных материалов (на 4000 тонн).

Таких производителей в России два: АО «Пластик», г. Узловая, Тульская область (мощность производства

23000 тонн/год) [2] и ПАО «Нижнекамскнефтехим» (мощность производства 50000 тонн/год) [3]. По данным [4], общая мощность предприятий в 2020 году составила 83000 тонн в год.

На протяжении 8 последних лет АО «Пластик» и ПАО «Нижнекамскнефтехим» находятся в тени на российском рынке АБС-пластиков. При суммарной мощности производства отечественных АБС-пластиков 73000 (или 83000) тонн реальный выпуск данных материалов не превышал 17000 тонн в год, а уровень импорта составлял около 70% внутреннего объема потребления (табл. 2).

Таблица 1. Базовые полимеры: производство, импорт, экспорт, потребление [1].

Базовые полимеры	Производство		Импорт		Потребление		Экспорт	
	2021 г.	2022 г.	2021 г.	2022 г.	2021 г.	2022 г.	2021 г.	2022 г.
ПЭВД, ПЭНД, ЛПЭВД, ПС+УПС+ПСВ, АБС, ПВХ-С, ПП, ПЭТФ, ПА-6, ПК, ПОМ, тыс. т	7973,4	7706,7	1117,8	925,0	5629,8	5541,8	3461,4	3089,9
Динамика, %		-3,3		-17,2		-1,6		-10,7
В том числе АБС, тыс. т	23,0	27,0	38,1	28,5	57,6	55,1	3,5	0,4
Динамика, %		+17,4		-7,9		-4,3		-88,6

Таблица 2. Баланс российского рынка АБС-пластиков

Показатель	2014 г. [5]	2015 г. [5]	2017 г. [6]	2018 г. [7]	2019 г. [7]
Производство в России, тыс. т	13,4	16,4	15,7	16,5	16,1
Потребление, тыс. т	46,6	40,5	45,2	51,2	50,1
Импорт, тыс. т	36,3	27,0	30,3	35,3	34,6
Доля импорта, %	77,9	66,7	67,0	69,0	69,1
Экспорт, тыс. т	3,1	2,9	0,8	0,6	0,6
Авторы настоящей статьи округлили данные [8] до 0,1 тыс.т.					

В 2021-2022 годах ситуация изменилась в лучшую сторону (табл. 2). Однако, и в этот период доля импорта в общем объёме потребления АБС-пластиков в России составила 66,1 и 51,7 % (табл. 1).

Возможными причинами доминирования АБС-пластиков зарубежных производителей на российском рынке являются: отсутствие запаха и желтоватого цвета у базовых марок (в сравнении с эмульсионными АБС-пластиками АО «Пластик») [8], более широкий ассортимент. Так, до недавнего времени предлагаемая в России линейка АБС-пластиков от компании LG Chem (Республика Корея) насчитывала 50 марок [9]. Ассортимент АБС-пластиков от компании АО «Пластик» представлен 15 марками, включая 3 марки для модификации ПВХ [2], что, кстати, весьма немало. Перечень же марок АБС-пластиков, выпускаемых ПАО «Нижнекамскнефтехим», сократился с 7 марок в 2013 году [3] до 5 в 2022 [10] и до 2 в 2023 году [10, 11].

Отмеченные возможные причины являются и возможными путями выхода из создавшегося положения. На необходимость разработки новых марок базовых полимеров для замещения импорта обращал внимание и председатель Совета некоммерческой организации «Союз переработчиков пластмасс» в своём докладе на международной выставке РУПЛАСТИКА в январе текущего года [1].

Новые марки полимеров могут быть созданы путём химической модификации существующих базовых марок методами, не затрагивающими их главные полимерные цепи [12]. Полученные при этом новые полимеры могут быть использованы и по новым направлениям.

Наличие нитрильных групп в боковом органическом обрамлении макромолекул АБС-сополимеров предопределяет и один из возможных методов их химической модификации – гидролиз. Метод известный: щелочным (NaOH) гидролизом полиакрилонитрила получают препарат К-4, содержащий амидные и карбоксильные группы и близкий по строению к частично гидролизованному полиакриламиду [13].

Очевидно, что гидролитическая устойчивость полиакрилонитрила и АБС-сополимеров различная.

Целью настоящей работы явилось исследование гидролитической устойчивости АБС-сополимеров к воздействию водных растворов КОН.

Экспериментальная часть

Объектами исследования явились продукты гидролитической обработки порошкообразного

эмульсионного АБС-сополимера одной из пилотных партий АО «Пластик» 10%-ным водным раствором КОН в течение 15, 30, 45 и 60 минут. Процесс проводили в колбе с обратным холодильником при температуре кипения раствора (около 102 °С). Процесс сопровождался выделением аммиака (по запаху, лакмусовая бумажка). По окончании гидролитической обработки и частичного отделения раствора щелочи реакционную массу промывали 10%-ной соляной кислотой до pH=6 и далее дистиллированной водой до pH=7.

Стандартные образцы брусок (тип 1, ГОСТ 19109-2017) и лопатку (тип 2, ГОСТ 11262-2017) получали литьем под давлением на термопластавтомате марки ДХ-3224 при следующих условиях: температура зоны дозирования 220 °С, давление литья 60 МПа, время впрыска 2 с, давление подпитки формы расплавом после впрыска 36 МПа, время подпитки 7 с, общее время цикла 50 с.

Показатель текучести расплава (ПТР, 220 °С, нагрузка 10 кг, времени выдержки 10 минут) и теплостойкость по Вика (Т_в, 5 кг) определяли по ТУ 2214-019-00203521-96 на АБС-пластики. Показатели при растяжении определяли при скорости нагружения 50 мм/мин. При этом фиксировали: предел текучести при растяжении (σ_{RT}), напряжение, отвечающее началу холодного течения ($\sigma_{ХТ}$), и прочность при разрыве (σ_{RP}). Относительные удлинения, соответствующие указанным напряжениям (ϵ_{RT} , $\epsilon_{ХТ}$ и ϵ_{RP}), определяли по изменению расстояния между зажимами машины (ГОСТ 11262).

Проведенные исследования показали (табл. 3), что по мере увеличения времени гидролитической обработки АБС-сополимера до 60 минут, наблюдается тенденция к уменьшению ПТР, заметно снижается относительное удлинение при разрыве (на 46 %). При этом несколько повышается предел текучести при растяжении (на 8 %), а теплостойкость по Вика на 5 градусов. После гидролитической обработки АБС-сополимера в течение 30 и более минут нивелируется характерный пик на кривые растяжения лопаток и значения напряжений и относительных удлинений, отвечающие началу холодного течения, также не фиксируются (табл. 3).

Полученные продукты не имеют запаха, присущего эмульсионным АБС-пластикам и обусловленного наличием в их составе остатков третичного додецилмеркаптана.

Таблица 3. Свойства АБС-сополимера после гидролитической обработки

Показатель	Время гидролитической обработки, мин				
	0	15	30	45	60
ПТР, г/10 мин	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4
σ_{PT} , МПа	36,3	35,8	36,2	37,9	39,2
ϵ_{PT} , %	7	6	6	6	7
σ_{XT} , МПа	33,0	32,8	–	–	–
ϵ_{XT} , %	14	13	–	–	–
σ_{PP} , МПа	31,3	31,7	31,5	31,2	32,9
ϵ_{PP} , %	39	33	24	23	21
Tв, °C	92	94	95	96	97

Заключение

На примере произвольно выбранного АБС-сополимера показана их вполне удовлетворительная устойчивость к воздействию кипящего 10%-ного водного раствора КОН в течение до 60 минут. При этом устраняется запах, присущий эмульсионным АБС-сополимерам.

*Выполнено при финансовой поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации в рамках научного проекта
«Лаборатория «умных» материалов и технологий»,
номер FSSM-2021-0013.*

Список литературы

1. Кацевман М.Л. Состояние отрасли переработки полимеров России. Ключевые точки роста. – Презентация. Москва, RUPLASTICA, 24.01.2023 [Электронный ресурс] // RUPLASTICA: сайт. – URL: https://ruplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2023-01/М.Л.%20Кацевман.%20СОЮЗ%20ПЕРЕРАБОТЧИКОВ%20ПЛАСТМАСС.%20Состояние%20отрасли%20переработки%20полимеров%20в%20России.pdf (дата обращения 05.05.2023 года).
2. АБС пластик [Электронный ресурс] //АО «Пластик»: сайт:– URL: <http://oaoplastic.ru/products/abs-plastics> (дата обращения 16.05.2023).
3. ОАО «Нижнекамскнефтехим» запустило производство АБС-пластиков [Электронный ресурс]

//ПАО «Нижнекамскнефтехим»: сайт.– URL: <https://www.nknh.ru/pressroom/news/oaonizhnekamskneftekhim-zapustilo-proizvodstvo-abs-plastikov/> (дата обращения 20.04.2022).

4. Волкова А.В. Рынок крупнотоннажных полимеров. – М.: НИУ ВШЭ, 2020. – 74 с.

5. Кизимов Р.Н. АБС-пластики. Обзор рынка. Презентация ОАО «Пластик». Апрель 2016. [Электронный ресурс] //Docplayer.com: сайт. – URL: <https://docplayer.com/41152385-Abs-plastiki-obzor-rynka.html> (дата обращения 24.12.2018).

6. Кизимов Р.Н. АБС-пластики: баланс мирового рынка и тенденции развития в России. Презентация ОАО «Пластик». Москва, INTERPLASTICA, 2019 [Электронный ресурс] //INTERPLASTICA: сайт. – URL: http://interplastica.ru/sites/default/files/fields/node.present.field_file/2019-03/ТД%20Пластик.pdf (дата обращения 27.06.2021).

7. Кизимов Р.Н. Рынок стирольных пластиков: факторы влияния и перспективы развития. Презентация АО «Пластик». Москва, INTERPLASTICA. 2020 [Электронный ресурс] //INTERPLASTICA: сайт. – URL – <http://interplastica.ru/itogi/prezentacii/304> (дата обращения 20.04.2022).

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

9. АБС пластик [Электронный ресурс] //Химическая компания КНК: сайт. – URL: <http://www.knkchem.ru/catalog/s/16/> (дата обращения 24.04.2022, 16.05.2023).

10. АБС-пластик [Электронный ресурс] //ПАО «Нижнекамскнефтехим»: сайт. – URL: <https://www.nknh.ru/products/plastics/abs-plastic/> (даты обращения 20.04.2022 и 16.05.2023).

11. АБС-пластик [Электронный ресурс] // ПАО «СИБУР-Холдинг»: сайт. – URL: https://shop.sibur.ru/catalog/abs_plastik/ (дата обращения 16.05.2023).

12. Федке М. Химические реакции полимеров / Под ред. В.В. Киреева. – М.: Химия, 1990. – 152 с.

13. Технология полимерных материалов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, Э.С. Шульгина, Н.А. Лавров, И.М. Дворко, Е.В. Сивцов, Ю.В. Крыжановская, А.Д. Семенова. – Под ред. В.К. Крыжановского. – СПб.: Профессия, 2008. – 544 с.

УДК 677.46

Сподарева А.Д., Домантович А.В., Костромина Н.В.

Исследование свойств волокнитов на основе фенолформальдегидного олигомера

Сподарева Алена Дмитриевна – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; alyona.spo@gmail.com.

Домантович Арина Викторовна – студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс; arina.d@bk.ru.

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

В статье проведено исследование возможности использования стеклонаполненных материалов на основе фенолформальдегидного связующего при длительном воздействии на них интенсивного УФ-облучения и повышенной температуры. Определены закономерности изменения свойств полуфабриката и отвержденного материала в результате ускоренного старения.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, волокниты, фенолформальдегидный олигомер.

Investigation of the properties of fiber materials based on phenol-formaldehyde oligomer

Spodareva A.D., Domantovich A.V., Kostromina N.V.

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

The article studies the possibility of using glass-filled materials based on a phenol-formaldehyde binder with prolonged exposure to intense UV irradiation and elevated temperature. The patterns of changes in the properties of the semi-finished product and the cured material as a result of accelerated aging are determined.

Key words: polymer composite materials, fiber fibers, phenol-formaldehyde oligomer.

Введение

Среди обширного класса композиционных материалов, представляющих собой объемное сочетание полимерной матрицы и армирующих наполнителей, особое место занимают волокниты. Эти материалы обладают комплексом ценных свойств, такими как: высокая технологичность; возможность изготовления на их основе прямым прессованием или литьевым способом изделий сложных форм с высокой точностью исполнения, обладающих прочностью, чистотой поверхности и, как правило, после прессования не требующих механической обработки; высокая производительность процесса переработки полуфабриката в изделия и возможность полной механизации процесса; возможность применения при изготовлении волокнитов в качестве связующего термореактивных полимеров [1, 2]. В промышленности для получения стекловолокнита стеклянные волокна нарезают на отрезки длиной 2 – 10 см с последующей распушкой. После этого волокно смешивают со смолой в соотношении по массе 100:(35 – 40). Полученную смесь подвергают повторной распушке на раздирочном станке и сушат на ленточной сушилке. Затем из материала получают дозирующийся (ДСВ) или гранулированный (ГСП) стекловолокнит.

В работе был использован дозирующийся стекловолокнит ДСВ, изготовленный на основе комплексных стеклянных нитей, пропитанных модифицированным фенолформальдегидным связующим (ГОСТ 17478-95) и жидкая фенолоформальдегидная смола марки СФЖ-323, растворенная в ацетоне. Пресс-материалы ДСВ применяются для изготовления прямых и литьевым прессованием деталей конструкционного и электротехнического назначения, пригодных для

работы при температуре от минус 196 °С до плюс 200 °С и в условиях тропического климата.

В процессе формования материал расплавляется, заполняет все формирующее пространство и выдерживается до полного отверждения при температуре до + 190 °С и повышенном давлении. Происходящая в олигомерной фазе химическая реакция образования пространственной структуры обеспечивает переход пресс-материала в неплавкое состояние и формование изделия. При этом процесс прессования характеризуется тремя основными показателями: температурой, давлением и временем выдержки. Изменение этих технологических параметров сказывается не только на длительности технологического цикла прессования, но и на качестве готовых изделий [3]. Технологический процесс прессования складывается из нескольких стадий, которые выполняются поочередно [4]:

- подготовка и дозировка прессовочного материала;
- подготовка арматуры и установка ее в пресс-форму;
- сборка пресс-формы;
- загрузка материала в пресс-форму;
- выдержка изделия в пресс-форме под давлением при температуре прессования, снятие давления;
- разъем пресс-формы, извлечение изделия, очистка и подготовка формы для следующей запрессовки.

Резольная смола представляет собой смесь линейных и разветвленных олигомеров, содержащая фенолоспирты и метилольные группы, способные вступать в реакцию друг с другом по гидроксильной группе. Благодаря этим свойствам фенолоспирты могут реагировать друг с другом при нагреве выше 70 °С, образуя твердый полимер – резит. При этом реакция может протекать не только при взаимодействии ОН-групп и Н-групп, а также при

взаимодействии между двумя различными ОН-группами, образуя пероксидные или метилольные мостики, в зависимости от принадлежности гидроксильной группы.

Экспериментальная часть

Резольные смолы – самоотверждающиеся, скорость отверждения увеличивается при повышении температуры. В исследовании определена степень отверждения методом экстракции (в аппарате Сосклета) при различных температурах. Степень отверждения смолы зависит от температуры прогрева печи. Максимальная степень отверждения смолы наступает при 180 °С (рисунок 1).

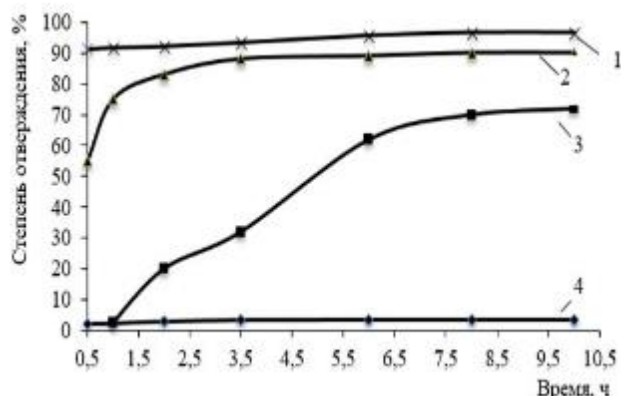


Рис. 1. Влияние времени отверждения на степень отверждения фенолоформальдегидная смола и СФЖ-323: 1 – $T=190$ °С; 2 – $T=180$ °С; 3 – $T=140$ °С; 4 – $T=80$ °.

В отвержденной смоле остается определенная часть свободных метилольных групп, которые при дополнительном длительном нагревании при высокой температуре реагируют друг с другом и смолой; в результате образуются новые химические связи. При температуре менее 140 °С процесс отверждения нельзя считать завершенным.

Одной из характеристик прессовочных материалов, определяющих их технологичность, является сохранение физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств в процессе хранения полуфабриката. Оценка жизнеспособности полуфабриката стекловолокниста в процессе его ускоренного старения в камере светопогоды с УФ-светом длиной волны 253,7 нм. Температуру поддерживали в пределах 40–45 °С.

Исследования проводилась на партии полуфабриката ДСВ, изготовленного по серийной технологии. Первоначальной стадией разрушения стеклопластиков является деструкция связующего. Его верхние слои разрушаются под действием температуры, кислорода УФ-облучения, открывая доступ к границе «связующее - волокно». Когда доступ к данной границе открыт, значительно усиливается разрушающее действие влаги, что в совокупности с фотодеструкцией связующего значительно ускоряет

процесс разрушения стеклокомпозита. Как мы видим из рисунка 2, увеличение времени ускоренного старения полуфабриката в камере светопогоды приводит к уменьшению массовой доли влаги и летучих.

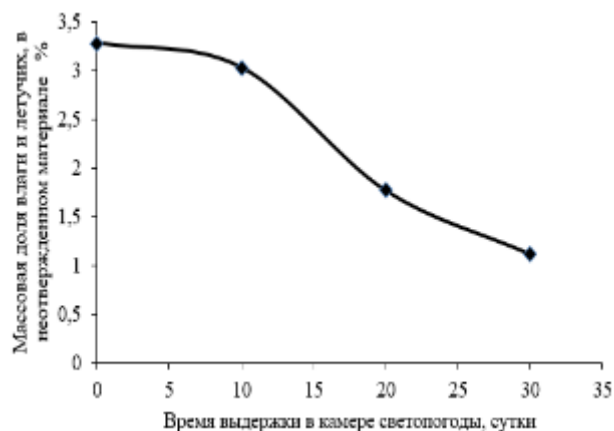


Рис. 2. Влияние времени ускоренного старения полуфабриката в камере светопогоды на массовую долю влаги и летучих.

В период 10–20 суток произошло резкое уменьшение влаги с 3,03% до 1,77% (по массе). Содержание летучих веществ определяется количеством мономеров, олигомеров и прочих примесей, которые не вступили в реакцию. Их необходимо удалить перед последующей переработкой, так как их присутствие в материале способствует появлению пористости, вздутий, коробления, увеличению продолжительности формования и, как следствие, уменьшению производительности. Массовая доля растворимых продуктов в полуфабрикате в исходном состоянии составляла 42,8%, по истечении 30 суток она понизилась и составила 37,3% (рис.3).

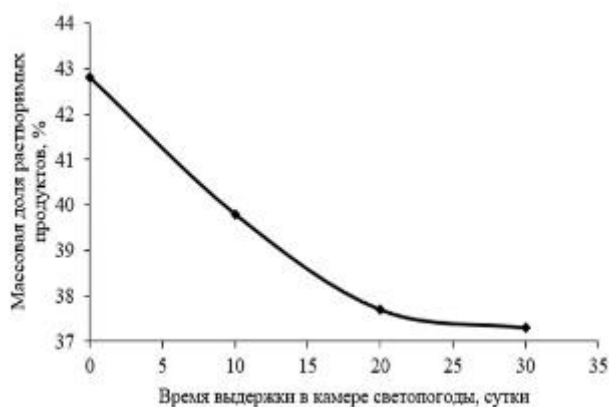


Рис. 3. Влияние времени ускоренного старения полуфабриката в камере светопогоды на массовую долю растворимых продуктов.

При выдержке образцов в климатической камере наблюдается уменьшение пористости с 1,36 до 1,13 в течение 30 суток (рис. 4).

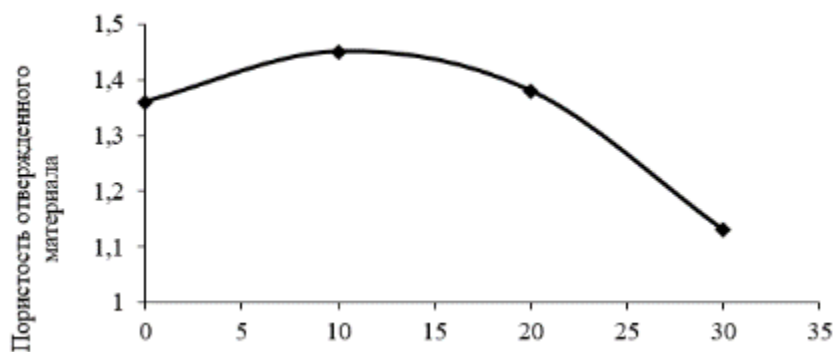


Рис. 4. Влияние времени ускоренного старения на пористость отвержденного материала.

От величины пористости зависят такие свойства материала, как теплопроводность, морозостойкость, звукопроницаемость, прочность материала.

Заключение

Проведенный анализ действующих климатических факторов, оказывающих влияние на характеристики ПКМ на основе фенольной смолы, позволит определять и назначать сроки безопасной эксплуатации технических изделий, выполненных из полимерных композиционных материалов.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.

2. Застрогина О.Б., Синяков С.Д., Серкова Е.А. Материалы на основе фенолформальдегидных олигомеров резольного и новолачного типов (обзор). Часть 1 // Труды ВИАМ. – 2021. – № 10 (104). – С.58-66.

3. Малаховский С.С., Дроздова А.А., Костромина Н.В. Аспекты технологии пропитки армирующих наполнителей полимерным связующим // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 6 (255). – С. 71-73.

4. Гарнова А.В., Машкова С.С., Костромина Н.В. Технологические особенности производства текстолита на основе фенолформальдегидных смол // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 6 (216). – С. 18-20.

УДК 677.46

Сподарева А.Д., Костромина Н.В.

Влияние внешних факторов на свойства стеклонаполненного полиамида

Сподарева Алёна Дмитриевна – магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс; alyona.spo@gmail.com.

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

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

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

В статье рассмотрены свойства стеклонаполненного полиамида марки Армамид в зависимости от времени выдержки в климатической камере. Изучены механизмы старения композита и процессы, обуславливающие ухудшение физико-механических свойств материала. Воздействие внешних факторов приводит к повышению гигроскопичности композита, что снижает физико-механические свойства материала.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, стеклонаполненный полиамид, деструкция, физико-механические свойства.

Influence of external factors on the properties of glass-filled polyamide

Spodareva A.D., Kostromina N.V.

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

The article discusses the properties of glass-filled polyamide brand Armamid depending on the exposure time in the climatic chamber. The mechanisms of aging of the composite and the processes that cause the deterioration of the physical and mechanical properties of the material have been studied. The impact of external factors leads to an increase in the hygroscopicity of the composite, which reduces the physical and mechanical properties of the material.

Key words: polymer composite materials, glass-filled polyamide, destruction, physical and mechanical properties.

Введение

Основные компоненты волокнистых полимерных композитов – армирующие волокна и полимерная матрица (связующее) значительно различаются по характеристикам и, соответственно, стойкости к воздействию различных факторов, вызывающих изменение структуры и свойства. Как правило, армирующие волокна имеют более упорядоченную структуру и более высокие термические характеристики, чем полимерная матрица. Кроме того, находясь в окружении матричного полимера, армирующие волокна как бы дополнительно защищены от воздействия окружающей среды и испытывают меньшие термохимические воздействия. Таким образом, изменение свойств волокнистых композитов в основном определяется изменениями структуры и свойств полимерной матрицы [1].

Среди происходящих при повышенных температурах изменений в волокнистых полимерных композитах следует выделить две их группы, протекающие по разным законам и с различной кинетикой. Структурное (физическое) старение, происходящее в полимерных материалах или их компонентах на основе термопластов, характеризуется протеканием изменений надмолекулярной структуры, но без изменения химической структуры материала. Эти изменения включают в общем случае процессы структурного упорядочения (кристаллизации, ориентационной упорядоченности, релаксации внутренних напряжений), а в некоторых случаях и обратные явления – структурного разупорядочения. В большинстве случаев эти изменения не приводят к нарушению макроструктуры, монолитности и разрушению композиционного материала. Протекание структурного старения термопластичных полимерных материалов определяется возрастанием интенсивности

молекулярного движения от температуры, и при превышении активационного барьера сегментальной подвижности становится существенно заметным. Таким образом, оно характерно для области между температурами стеклования и плавления, причем скорость структурного старения увеличивается с приближением к температуре плавления. Присутствие в материале низкомолекулярных примесей, играющих роль пластификаторов, снижает температуры стеклования и плавления, одновременно повышая молекулярную подвижность и, соответственно, снижает температурные пределы протекания структурного старения и повышает скорость структурных перестроек.

Термохимическое старение – комплекс процессов, связанных с изменением химического строения (и как следствие этого надмолекулярной и макроструктуры) материала. Происходящие изменения химического строения включают полимер-аналогичные превращения боковых функциональных групп и основных молекулярных цепей (или молекулярной сетки), образование межмолекулярных сшивок, процессы деструкции молекулярных цепей (молекулярной сетки). Обычно при этом происходит выделение низкомолекулярных продуктов деструкции. Кинетика термохимического старения определяется протеканием вышеуказанных химических превращений, и скорость их протекания увеличивается с повышением температуры [2].

В качестве полимерной матрицы для конструкционных материалов всё чаще используются термопластичные полимеры, обладающие высокими показателями трещиностойкости, химической стойкости, низкими коэффициентами трениями и возможностью изготавливать из них изделия сложной конфигурации. Множество современных конструкций изготавливают из армированных термопластичных полимеров, что

обусловлено способностью термопластичной матрицы диссипировать механическую нагрузку. Такая способность позволяет добиться высоких показателей вибро- и трещиностойкости, ударной вязкости, динамических и статических усталостных свойств. Наиболее часто в промышленных масштабах производят стеклопластики на основе полипропилена, поликарбоната, полиэтилена и полиамида. Важнейшим конструкционным термопластом является полиамид, обладающий высокими механическими и антифрикционными показателями, износо- и химстойкостью [3, 4].

Армирование термопластов позволяет повысить физико-механические характеристики материала; наиболее распространенными наполнителями являются стеклянные волокна благодаря их низкой стоимости и относительно высоким техническим характеристикам. Армамид ПА СВ 30-3М (ТУ 2243-040-11378612-2014) – это стеклонаполненный полиамид (ПА-6) с массовой долей рубленого стекловолокна 30 %, характеризуется повышенными значениями механических и электрических свойств, предназначен для изготовления методом литья под давлением различных деталей конструкционного, электротехнического и общего назначения, эксплуатируемых в интервале температур от - 50 °С до + 50 °С. Армамид производится по экструзионной технологии стеклонаполнения.

При получении стеклонаполненных полиамидов по кабельной технологии менее половины стекловолокна пропитывается расплавом полимера, причем при переработке литьём под давлением не всегда удаётся достичь равномерного распределения наполнителя и полной гомогенизации материала, а это не обеспечит хороший контакт на границе раздела. При экструзионной технологии наполнения стекловолокно хорошо диспергируется по объёму полиамида, что и обеспечивает хороший контакт между компонентами. Технологической особенностью Армаида является применение рубленого стекловолокна с использованием специального замасливателя, что представляет собой ноу-хау разработчика.

Армирующий наполнитель оказывает упрочняющее действие на полимер, но в то же время процесс переработки композита усложняется: при наполнении дискретных волокон более 30 % масс. необходимо повышать температуру и давление впрыска, уменьшать скорость вращения шнека, изменять конструкцию литниковых каналов. Эти параметры регулируют для равномерного распределения наполнителя в связующем и обеспечения минимальной деформации волокон, так как при пластикации происходит разрыв волокна и уменьшение его первоначальной длины из-за трения волокон друг с другом, с поверхностью шнека и материального цилиндра.

Экспериментальная часть

Высокие физико-механические свойства, устойчивость к вибрационным нагрузкам, хорошие антифрикционные свойства обуславливают широкое применение полиамидов в качестве конструкционных и антифрикционных материалов. Однако свойства полиамидов существенно зависят от среды и со временем

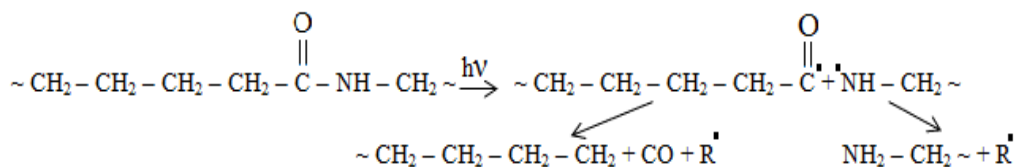
могут изменяться. Использование стеклянного волокна в качестве наполнителя позволяет улучшить практически все свойства полиамида. Заметнее всего повышаются твердость, прочность, устойчивость к ползучести, модуль упругости и теплостойкость, а также улучшаются электрические характеристики, повышается деформационная стойкость, снижается усадка и термический коэффициент линейного расширения.

Для климатических исследований были получены образцы в форме «лопатки» методом литья под давлением. Облучение образцов осуществляли в камере светопогоды УФ-светом с длиной волны 253,7 нм. Температуру поддерживали в пределах 50 °С. Камера моделировала воздействие на образец солнечного света с помощью ультрафиолетовых ламп, росы с заданной влажностью. Учитывая, что полиамид относится к частично кристаллизующимся полимерам протекание физических процессов при его старении отражается на его морфологии.

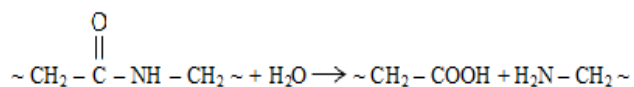
Под действием температуры, влаги, УФ и ионизирующих излучений происходит существенное ухудшение эксплуатационных свойств полимеров. Изменения структуры и эксплуатационных характеристик полимерных материалов связаны с химическими и физическими превращениями, происходящими при переработке, хранении и эксплуатации материала и приводящих к потере им комплекса свойств. Из гетероцепных полимеров наиболее чувствительны к гидролизу соединения, которые содержат амидные связи. Гидролитическое расщепление полимеров, приводящее к снижению их молекулярной массы, вызывает существенное ухудшение эксплуатационных свойств. Вода может не вызывать химических превращений в полимерах, а оказывать лишь пластифицирующее действие, выступая в качестве физически активной среды. Проникая, в основном, в аморфные области полимера, молекулы воды уменьшают межмолекулярное взаимодействие, увеличивая тем самым подвижность цепей. При этом могут происходить перестройки надмолекулярной структуры полимера, что в свою очередь приводит к изменению эксплуатационных свойств.

Основные изменения химической структуры полимера при фотоокислении сосредоточены в аморфной фазе. Поскольку аморфная фаза в значительной мере определяет способность полимера к пластическим деформациям в процессе растяжения, механическое разрушение полимера под действием УФ-света наступает раньше, чем могут осуществиться какие-либо структурные перестройки в кристаллической фазе. Скорость термической деструкции и образования различных летучих продуктов зависит от содержания в полимере влаги, так как гидролиз амидной связи приводит к возникновению новых концевых карбоксильных и аминных групп [5].

Для полиамида при действии излучения малой длины волны (менее 300 нм) доминирующим является разрыв цепи между атомами углерода и азота. Вследствие высокой реакционной способности азотсодержащих концевых радикалов может происходить образование аминогрупп и выделение оксида углерода:



При взаимодействии влаги с полиамидом в условиях повышенных температур протекает реакция гидролиза, в результате которой амидная связь подвергается гидролитическому расщеплению по схеме:



При комнатной температуре влага, поглощаемая полиамидом, играет роль пластификатора; с повышением температуры сорбируемая вода действует как гидролизующий агент, вызывая деструкцию полимера. В то же время гигроскопичность полиамида зависит от доли аморфной фазы в полимере, совершенства ее структуры. В связи с этим, чем выше степень кристалличности, тем ниже влагопоглощение и более длительный срок эксплуатации изделия.

При более высоких температурах, приближающихся к температуре плавления, начинают доминировать процессы разупорядочения

структуры, приводящие к плавлению и в результате потере монолитности композита. Поэтому в области температур выше температуры максимума скорости кристаллизации происходит резкое изменение свойств: уменьшение модуля упругости, падение прочности и т. д. Присутствие кислорода воздуха приводит к термоокислительным реакциям, аналогично присутствие воды приводит к гидролитическим процессам, которые также протекают при более низких температурах. Термоокислительная деструкция, сопровождающаяся выделением газообразных продуктов, способствует образованию пор в полимере, которые являются концентраторами напряжений и приводят к росту трещин и, соответственно, повышению хрупкости материала.

Процессы старения приводят к снижению физико-механических свойств материала. В Таблице 1 представлены изменения свойств при различном времени выдержки в климатической камере.

Таблица 1. Климатические исследования стеклонаполненного полиамида

Время выдержки образцов в климатической камере, сутки	Прочность при разрыве, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Деформация при разрыве, мм
0	248	9150	4,93
10	225	8320	5,47
15	216	7680	6,13
20	190	6250	5,87

Характер разрушения для всех образцов был практически одинаков: хрупкое механическое разрушение. Механизм действия влаги аналогичен действию температуры: сорбируемая влага, располагаясь в основном в аморфной части полимера, ослабляет имеющиеся в ней и на границе раздела фаз водородные связи, происходит изменение структуры, что и приводит к снижению прочностных свойств.

Заключение

В данной работе были исследованы процессы старения и их влияние на свойства и структуру стеклонаполненного полиамида. По-видимому, при воздействии внешних факторов происходит разупорядочение кристаллической структуры полиамида, уменьшение степени кристалличности и протекание реакций деструкции. Все перечисленные процессы оказывают негативное влияние на физико-механические свойства стеклонаполненного полиамида.

Список литературы

1. Михайлин Ю.А. Волокнистые полимерные композиционные материалы в технике. – СПб.: Научные основы и технологии, 2013. – 720 с.

2. Малаховский С.С., Дроздова А.А., Костромина Н.В. Аспекты технологии пропитки армирующих наполнителей полимерным связующим // Успехи в химии и химической технологии. – 2022. – Т. 36. – № 6 (255). – С. 71-73.

3. Зверевич Ю.К., Дьякова Ю.Г., Ацапина С.А., Костромина Н.В. Тенденции использования термопластов для получения армированных композиционных материалов / Сборник научных статей по итогам международной научно-практической конференции «Корреляционное взаимодействие науки и практики в новом мире» (г. Санкт-Петербург, 25-26 декабря 2020 г.). – СПб.: СПбГЭУ. – 2020. – С. 223-225

4. Саморядов А.В. Особенности термического поведения и ускоренных испытаний изделий из стеклонаполненного полиамида / Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (г. Звенигород, Московской обл., 14-19 ноября 2011 г.). – М.: МЦАИ РАН. – 2011. – С. 67-69.

5. Саморядов А.В., Паршиков Ю.Г. Основные закономерности старения стеклонаполненных полиамидов // Российский химический журнал. – 2016. – Т. 60. – № 4. – С. 64-79.

УДК 678.073:539.21

Тиманцев Я.А., Третьякова К.О., Перфилов Н.Р., Савочкин Д.Д., Тихонов Н.Н.

Исследование изменения физико-механических характеристик после процесса старения смесевых композиций вторичного ПВХ

Тиманцев Ярослав Андреевич- соискатель кафедры технологии переработки пластмасс;
yaroslav023@mail.ru.

Третьякова Кристина Олеговна- магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
kris-tt.kristina@yandex.ru.

Перфилов Никита Романович- студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Савочкин Дмитрий Дмитриевич- студент 4 курса бакалавриата кафедры технологии переработки пластмасс;

Тихонов Николай Николаевич- к.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

Представлено исследование искусственного светового старения вторичных ПВХ материалов конструкционного назначения и изучение их физико-механических характеристик для дальнейшего анализа возможности применения материала.

Ключевые слова: поливинилхлорид, непластифицированный ПВХ, вторичная переработка, искусственное старение.

Investigation of changes in physical and mechanical characteristics after the aging process of mixed compositions of secondary PVC

Timantsev Ya.A., Tretyakova K.O., Perfilov N.R., Savochkin D.D., Tikhonov N.N.

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

The study of artificial light aging of secondary PVC materials for structural purposes and the study of their physical and mechanical characteristics for further analysis of the possibility of using the material is presented.

Keywords: polyvinyl chloride, non-plasticized PVC, recycling, artificial aging.

Введение

Поливинилхлорид (ПВХ) по доле рынка занимает третье место среди термопластов в мире. ПВХ можно комбинировать с рядом добавок, чтобы получить широкий спектр свойств конечного использования: от жесткого пластика до гибкого материала. Его механическая прочность и химическая стойкость делают его подходящим полимером для строительного сектора, поэтому ПВХ в основном используется для изготовления оконных рам, труб, изоляции кабелей и напольных покрытий [1,2].

В данной статье основное внимание уделяется оконным рамам и профилям из непластифицированного ПВХ. Мировое годовое потребление ПВХ для окон оценивается примерно в 3 миллиона тонн или около 8% мирового производства. Важным вопросом является возможность переработки и использования вторичного материала окон ПВХ при повторном их производстве.

В течение срока службы ПВХ окна подвергаются процессам воздействия определенных условий окружающей среды в течение длительного времени. Эти процессы обычно приводят к изменениям, почти всегда необратимым, которые было бы полезно знать заранее. Чтобы предсказать возможные изменения, многочисленные исследования были сосредоточены на возможности прогнозирования долгосрочных характеристик полимеров при воздействии на них определенных сред с помощью так называемых испытаний на «ускоренное старение».

В таких процедурах долгосрочное поведение полимерных материалов обычно предсказывают,

подвергая их циклам излучений, температур, конденсации паров и других внешних факторов на уровнях, значительно превышающих уровни, наблюдаемые в реальных условиях, чтобы ускорить разложение полимеров: это может привести к эффектам, которые существенно отличаются от наблюдаемых при естественном воздействии [3,4].

Важно понимать, что климатические факторы влияют на долговечность полимеров в совокупности. Кроме того, обычные внешние условия не предсказуемы и не постоянны и зависят (не исключительно) от места воздействия (например, от высоты, широты, удаленности от моря и т. д.), от сезона года и от переменных погодных условий - таким образом, их влияние на свойства полимеров столь же непредсказуемо. Деградация, происходящая в полимере, зависит не только от условий эксплуатации, т. е. от воздействия, которое любой отдельный агент окружающей среды может оказывать на полимер, но также от уровня и времени воздействия таких условий эксплуатации и режима нагрузки.

В зависимости от характера внешнего вредного агента деструкцию полимера можно разделить на окислительную и фотоокислительную деструкцию, термическую и термоокислительную, деструкцию под действием озона, механическую и химическую деструкцию, гидролитическую деструкцию, и это перечисление - только для того, чтобы упомянуть основные химические процессы, вызываемые наиболее часто встречающимися агентами. Воздействие этих агентов на свойства полимеров

часто носит постоянный характер, так как для большинства перечисленных процессов характерны необратимые реакции (например, разрыв или образование ковалентных связей внутри макромолекул), также возможно визуально наблюдать эффекты старения ПВХ - пожелтение профиля.

Отходы ПВХ по сравнению с иными термопластичными полимерными материалами (ПЭНД, ПП, ПЭТФ) обладают меньшими возможностями вторичной переработки ввиду особенностей материала: ПВХ не может быть переработан в конечное изделие без применения в составе композиции специально подобранного многокомпонентного комплекса аддитивов, как правило, состоящего из стабилизаторов, антиоксидантов, модификатора переработки и смазок. Трудности вторичной переработки в данном случае могут заключаться в том, что может потребоваться дополнительное введение компонентов композиции во избежание деструкции материала, или в том, что при смешении разных композиций ПВХ некоторые отдельные компоненты могут взаимодействовать друг с другом, что в конечном итоге может привести к ухудшению свойств при переработке такого компаунда и ухудшению эксплуатационных характеристик конечного изделия на его основе.

Основными видами отходов на основе ПВХ являются пластизоли (плёнки), технологические отходы и бракованные изделия кабельной промышленности (оболочка и изоляция кабеля) и производств ПВХ-профилей широкого спектра применения. На сегодняшний день вторичной переработке подвергаются в основном однородные производственные отходы – производители включают отходы собственного производства в состав композиции. В мире практикуется сбор ПВХ-фракций из состава твердых коммунальных отходов (ТКО), однако, в России пока этот сегмент развит достаточно слабо: согласно оценкам Министерства природных ресурсов и экологии, доля переработки отходов поливинилхлорида в РФ находится на текущий момент находится на уровне 10% [5-7].

В связи с этим перед переработчиками пластмасс окончательно сформировалась задача по разработке

новых методов подхода ко вторичной переработке отходов ПВХ, оптимизации их смесей и прогнозированию их долговечности, что представляет интерес как для производителей, так и для конечных потребителей.

Экспериментальная часть

В данной работе были предприняты попытки оценки ударной вязкости различных вторичных композиций ПВХ при искусственном старении.

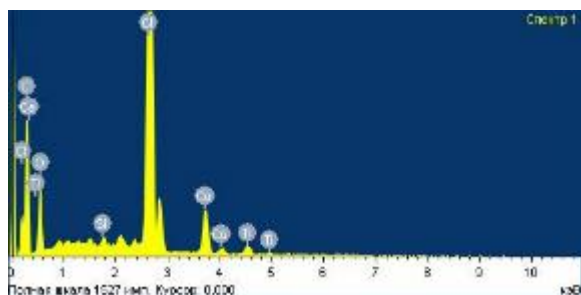
В исследовании рассматриваются образцы на основе вторичных ПВХ материалов с процентным составом, указанным в таблице 1.

Таблица 1. Составы исследуемых композиций ПВХ.

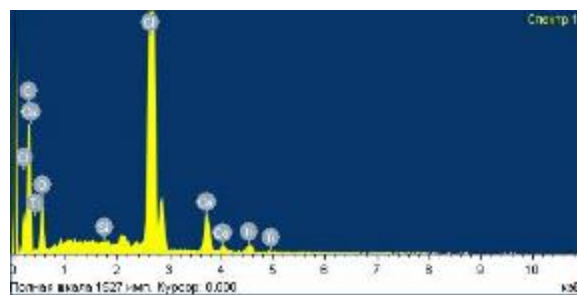
Композиция №	1	2	3	4
Рама ПВХ, % по массе	100	66	33	-
Панель ПВХ, % по массе	-	33	66	100

Перед проведением механических испытаний методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) были получены данные об элементных составах исходных вторичных композиций ПВХ (композиции №1 и №4), представленные на рисунках 1а и 1б, на основании которых можно судить об ориентировочном химическом составе композиций.

Элементный состав обеих исходных композиций ПВХ указывает на то, что в составах помимо основного полимера ПВХ, в которых имеется наличие атомов углерода и хлора, могут присутствовать такие аддитивы, как стеарат кальция (термостабилизатор), стеариновая кислота (внутренняя смазка), полиэтиленовый воск, как окисленный (модификатор переработки), так и неокисленный (внешняя смазка), а также акриловые модификаторы различного действия, хлорированный полиэтилен и диоксид титана (УФ-стабилизатор, белый пигмент). Следы свинца, входящего в состав активно применяемых свинцовых стабилизаторов, таких как трехосновной сульфат свинца (ТОСС), двухосновной стеарат свинца (ДОСС) и нейтральный стеарат свинца (НСС), обнаружены не были.



а.



б.

Рис. 1. Результаты РФЛА композиций №1 (а) и №4 (б).

Данные по количественному распределению элементов в исследуемых композициях приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1. Элементный состав композиции №1

Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	51.53	70.54
О К	12.87	13.23
Si К	0.24	0.14
Cl К	30.84	14.30
Ca К	3.51	1.44
Ti К	1.01	0.35
Итого	100.00	

Таблица 2.2. Элементный состав композиции №4

Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	52.17	71.75
О К	10.97	11.32
Si К	0.12	0.07
Cl К	33.01	15.38
Ca К	2.86	1.18
Ti К	0.87	0.30
Итого	100.00	

Процентное соотношение элементов в исследуемых композициях приблизительно одинаково, за исключением концентрации атомов кислорода и хлора. Такая разница может указывать на

то, что в составе композиции №1 присутствует большее количество акрилатных модификаторов, а в составе композиции №2 – большее количество хлорированного полиэтилена.

Процесс старения пластмасс - это необратимое изменение их строения и состава, приводящее к изменению их свойств. В данном исследовании проводилось ускоренное световое старение в климатической камере «Solarmaster 1500», обеспечивающей имитацию воздействия солнечного излучения в течение необходимого времени в требуемых параметрах и контролируемых пределах в соответствии с ГОСТ 9.708-81.

В качестве источника УФ радиации в приборе используется ксеноновая лампа (по ASTM G153, длина волны 280-300 нм) с плотностью потока энергии ультрафиолетового излучения 765 Вт/м². Температура в камере 50 °С. Время экспозиции составило:

1 год условного светового старения (УСС) - 72 часа (доза энергии, полученная образцами, составила 2·10⁸ Дж/м²);

2 год УСС – 144 часов (доза энергии, полученная образцами, составила 4·10⁸ Дж/м²);

3 год УСС – 216 часов (доза энергии, полученная образцами, составила 6·10⁸ Дж/м²).

Далее образцы после искусственного старения в УФ-камере были испытаны на ударную вязкость по Шарпи при помощи маятникового копра по ГОСТ 10708. Полученные результаты представлены на рисунке 2 (а,б,в,г).

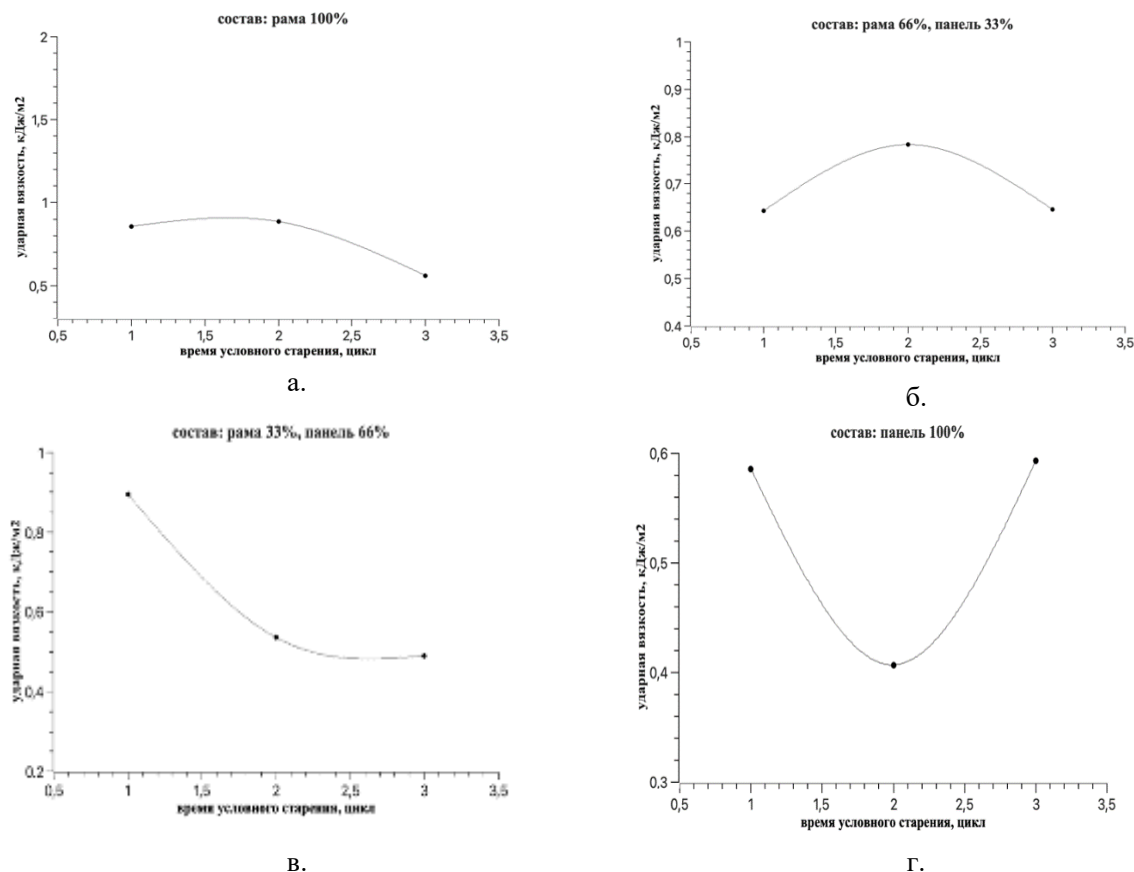


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости от времени условного старения для композиций №1(а), №2(б), №3(в) и №4 (г).

Как видно из приведенных зависимостей, значения ударной вязкости композиции №1 превосходят значения остальных композиций, что, вероятнее всего, объясняется тем, что в исходной композиции вторичной рамы присутствует большее количество модификатора удара акрилового ряда (что также косвенно подтверждается повышенным содержанием элементного кислорода при исследовании композиций методов РФЛА). При добавлении панели ПВХ в композицию оконной рамы ПВХ в различных концентрациях (композиции №2 и №3) наблюдается снижение ударной прочности композиций; композиция №4 характеризуется наименьшим значением ударной вязкости.

Полученные данные исследования ударной вязкости образцов также отображают противоположные зависимости: увеличение ударной вязкости композиции №1 и снижение – у образцов композиций №2, №3 и №4, в составе которых присутствует панель ПВХ. Разницу в различии свойств материалов можно объяснить различным влиянием стабилизирующих добавок (УФ-стабилизаторы, диоксид титана) в исследуемых композициях. Оконная рама ПВХ представляет более химически стабилизированную композицию в сравнении с панелью ПВХ, так как внешний слой в процессе эксплуатации подвергается различным атмосферным воздействиям в большей степени, чем панель ПВХ, которая обычно эксплуатируется внутри помещений.

Заключение

В ходе исследования были изучены образцы вторичных композиций оконной рамы ПВХ и панели ПВХ, а также смесей на их основе, путем искусственного светового старения от 1 до 4 лет. Были получены данные об ориентировочных элементных составах исходных композиций, на

основании которых можно судить о химическом составе исходных материалов. Были получены значения ударной вязкости исследуемых композиций и изучено влияние исходных компонентов на ударную вязкость материалов в процессе искусственного светового старения.

Список литературы

1. Frigione M, Rodríguez-Prieto A. Can Accelerated Aging Procedures Predict the Long Term Behavior of Polymers Exposed to Different Environments? // *Polymers (Basel)*. –2021. –13. –2688. doi: 10.3390/polym13162688. PMID: 34451228; PMCID: PMC8398581.
2. Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review // *SpringerPlus*. – 2013. –2. –398. doi.org/10.1186/2193-1801-2-398.
3. Petranka Naydenova, Petar Velev. Study of a dependence between atmospheric and artificial aging of polyvinyl chloride profiles for doors and windows// *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. –2012. –47. – 5. –р.513-517.
4. Поливинилхлорид/ Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. (ред.). Пер. с англ. Под ред. Г.Е. Заикова – СПб: Профессия, 2007. – 728 с.
5. Волкова А.В. Рынки крупнотоннажных полимеров. 2020. М.: НИИ ВШЭ, Центр развития, 74с.
6. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида(обзор). Часть 1// *ЖПХ*. –2020–Том 93. –№9. –С.1218-1262.
7. Захарян Е.М., Петрухина Н.Н., Джабаров Э.Г., Максимов А.Л. Направления вторичной химической переработки поливинилхлорида(обзор). Часть 2 // *ИНХС им. А.В. Топчиева РАН*. –2020. –Том 93. –№10. –С.1370-1417.

УДК 66.091

Уколова О.Д., Нестерова А.Г., Манохина Е.А., Анисимов А.А.

Синтез винил- и гидридсодержащих силоксановых сополимеров – прекурсоров получения новых гибридных материалов

Уколова Оксана Дмитриевна – студент 4-го курса бакалавриата кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; ukolova.ox@yandex.ru.

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

ФГБОУ ВО Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

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

Манохина Елизавета Андреевна – м.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений;

Анисимов Антон Александрович – к.х.н., с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений;

ФГБУН институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН), Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, д.28, стр1.

В данной работе представлен синтез исходного гидридсодержащего мономера для получения винил- и гидридсодержащего силоксанового сополимера. Данный сополимер был синтезирован с помощью реакции катионной сополимеризации октаметилциклотетрасилоксана и полученного мономера, в присутствии регулятора молекулярной массы – 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксана. Полученные мономер и полимер были исследованы с помощью гель-проникающей хроматографии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса ¹H.

Ключевые слова: силоксаны, катионная сополимеризация, амфифильность, винил- гидридсодержащий.

Synthesis of vinyl- and hydride-containing siloxane copolymers – precursors for the production of new hybrid materials

Ukolova O.D.¹, Nesterova A.G.¹, Manokhina E.A.², Anisimov A.A.²

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

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

This paper presents the synthesis of the initial hydride-containing monomer for the production of vinyl- and hydride-containing siloxane copolymer. This copolymer was synthesized by the reaction of cationic copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane and the resulting monomer, in the presence of a molecular weight regulator – 1,1,3,3-tetramethyl-1,3-divinyl-disiloxane. The resulting monomer and polymer were studied using gel-penetrating chromatography and ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Key words: siloxanes, cationic copolymerization, amphiphilicity, vinyl- hydride-containing.

Введение

Амфифильные молекулы состоят из двух ковалентно связанных частей, где одна часть имеет высокое сродство к полярным растворителям, таким как вода, а другая часть к неполярным растворителям, таким как углеводороды. Низкомолекулярные амфифилы, или более известные как ПАВ, благодаря их способности снижать поверхностное натяжение на границах раздела «воздух-вода» и «масло-вода», могут использоваться в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, пеногасителей и способствуют протеканию на поверхности ряда процессов: смачивание, эмульгирование и пенообразование. Амфифильные высокомолекулярные соединения благодаря высокой молекулярной массе, строению цепи, полидисперсности и реакционной способности могут использоваться для разработки новых полимерных систем и покрытий. Благодаря своим свойствам низкомолекулярные и высокомолекулярные амфифильные соединения могут быть основой для различных материалов, используемых в разного рода отраслях человеческой деятельности: для создания противообледенительных и противогололедных покрытий для самолетов и линий электропередач, для доставки лекарств в медицине или

в качестве биоматериалов для различного терапевтического применения.

Полисилоксаны – это класс кремнийорганических полимеров, состоящих из повторяющихся единиц, содержащих силоксановые связи (-Si-O-Si-) и органические заместители. Благодаря своему строению они обладают исключительными свойствами: высокой термической и химической стабильностью, широким диапазоном рабочих температур, хорошими диэлектрическими свойствами, высокой гидрофобностью, низкой поверхностной энергией, кроме того, они обладают высокой гибкостью и эластичностью, а также могут иметь регулируемую вязкость и показатель преломления. Это позволяет использовать их в качестве высокоэффективных эластомеров и жидкостей, модификаторов поверхности, адгезивов. На основе силоксанов возможно получение амфифильных высокомолекулярных соединений. Они отличаются от обычных углеводородных поверхностно-активных веществ тем, что поверхностно активны в неводных средах, что придает им способность снижать поверхностное натяжение до 20 дин/см, при том, что для типичных углеродных поверхностно-активных веществ это значение составляет 30 дин/см.

Амфифильные силоксаны возможно получать прививкой функциональных групп. Одним из путей получения амфифильных силоксанов является последовательное проведение реакций гидротиилирования и гидросилилирования [1]. Реакция гидросилилирования [2] является одной из самых известных и широко применяемых в кремнийорганической химии. Она протекает при участии кремнийорганического соединения с функциональной Si-H группой, металлокомплексного катализатора (чаще всего на основе платины) и соединениями, содержащими двойные и тройные связи, выступает одним из наиболее универсальных инструментом создания Si-C связи. Реакция отличается высокой коммерческой доступностью и универсальностью. Гидротиилирование [3] представляет собой реакцию присоединения молекулы тиолов (R-SH) к двойной связи углеводорода.

Целью работы являлся синтез соединения, включающего в свою структуру винильные и гидридные группы, для дальнейшего проведения последовательной реакции гидротиилирования и гидросилилирования. Такой подход может позволить получить полимеры с различной архитектурой: гребенчатые полимеры, бутылочные, щетки.

Экспериментальная часть

Хлорсиланы являются многотоннажным продуктом и одним из основных классов соединений, используемых в кремнийорганической химии. На основе метилдихлорсилана был получен цикл, содержащий гидридную группу (рисунок 1). В воду при охлаждении в течение 40 минут добавляли 33% раствор метилдихлорсилана в диэтиловом эфире. После прохождения реакции проводили экстракцию в диэтиловом эфире реакционной смеси с выделением продукта, который затем с помощью вакуумной перегонки разделили на три фракции.

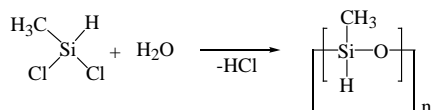


Рис. 1. Реакция получения из метилдихлорсилана цикла, содержащего гидридную группу.

Полученные фракции были проанализированы с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Спектр указал, что первая и вторая фракция содержат низкомолекулярную часть (рисунок 2).

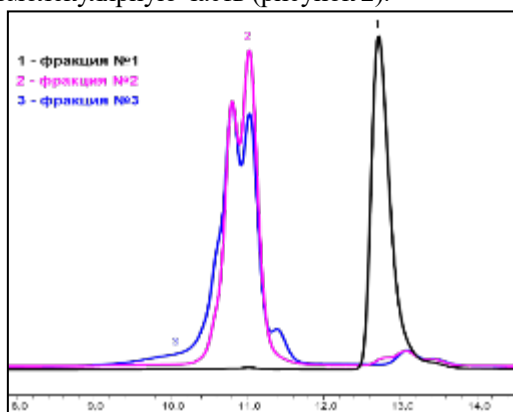


Рис. 2. Спектр сравнения ГПХ трёх фракций мономера.

Сравнительный анализ выходов каждой фракции продемонстрировал, что третья фракция имеет наибольший выход. Исходя из этого, было принято решение использовать третью фракцию для дальнейшего проведения синтеза. С помощью ГПХ было установлено, что продукт нужной фракции представляет собой цикл, имеющий 4-5 повторяющихся звеньев. Спектроскопией протонного ядерного магнитного резонанса (^1H ЯМР) подтвердили химический состав мономера (рисунок 3).

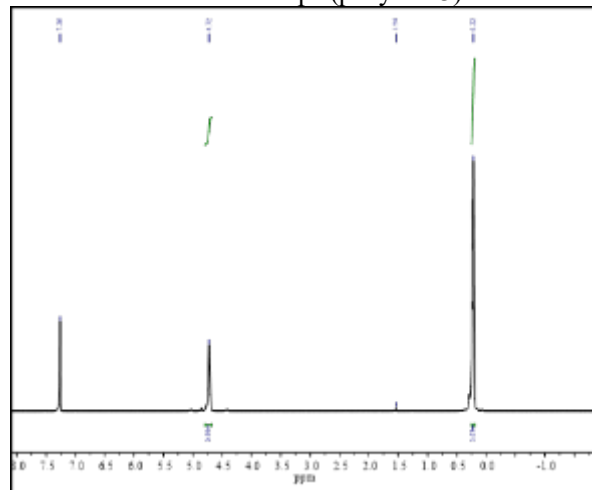


Рис. 3. Протонный спектр цикла, содержащего гидридную группу.

Органосилоксаны с различными функциональными группами могут быть использованы для получения сополимеров. Сополимеризация – это процесс совместной полимеризации двух и более различных мономеров, который приводит к образованию высокомолекулярных соединений (сополимеров), содержащих в цепных макромолекулах звенья исходных мономеров [4]. Внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах существенно влияет на свойства сополимеров. В зависимости от расположения этих звеньев различают нерегулярные (статистические) и регулярные сополимеры, а также привитые сополимеры и блок-сополимеры. В статистических сополимерах мономерные звенья (А и В) расположены беспорядочно (АВААВАВВ), в регулярных – распределены с определенной периодичностью. Среди регулярных распространены чередующиеся сополимеры, построенные по принципу: АВАВ АВ. Блок-сополимеры представляют собой полимеры, состоящие из двух или более блоков различных мономеров, причем каждый блок содержит мономер одного и того же типа. Привитые сополимеры, с другой стороны, получают путем прививки различных групп к боковой цепи. В этом случае мономерные единицы не формируют блоки, а встраиваются в боковые цепи основной макромолекулы.

На данном этапе синтеза проводилось получение силоксанового сополимера с помощью реакции катионной сополимеризации (рисунок 4). Октаметилциклотетрасилоксан и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дивинилдисилоксан являются коммерчески доступны и были предоставлены Институтом

элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН). Полимеризацию проводили в блоке при температуре 80°C в течение 8 часов. В качестве катализатора использовалась катионная ионообменная смола (КУ). После проведения реакции полимер растворили в гексане для уменьшения вязкости и отфильтровывали от КУ. Растворитель упарили. Далее полимер растворяли в «хорошем» растворителе (толуол) и прикапывали в «плохой» (этанол) растворитель для очистки. При добавлении раствора полимера к «плохому» растворителю возможно извлечение низкомолекулярной фракции.

После выделения основной массы полимера и удаления остатков растворителей из его объема на

вакууме, полимер исследовали с помощью ГПХ (рис. 5) и ¹H ЯМР (рисунки 6, 7). Варьируя загрузки, получили два полимера с разными молекулярно-массовыми характеристиками (Таблица 1).

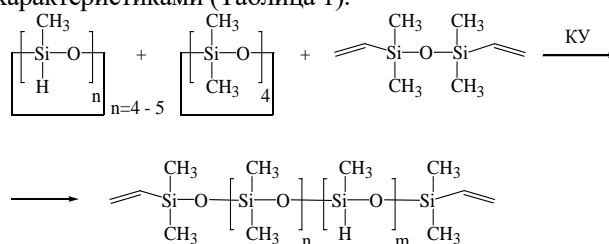


Рис.4. Реакция получения бифункционального силоксанового полимера.

Таблица 1. Влияние загрузки исходных компонентов на состав звеньев полимера

№	D ₄	Мономер фракция №3	КУ	Обрыватель	Mn, kDa	Mw, kDa	PDI	n	m
1	15,0512 г	0,6077 г	0,4546 г	0,1968 г	4,092	6,345	1,55033	300	12
2	15,0033 г	0,6084 г	0,4732 г	0,4102 г	2,618	3,551	1,35654	150	6

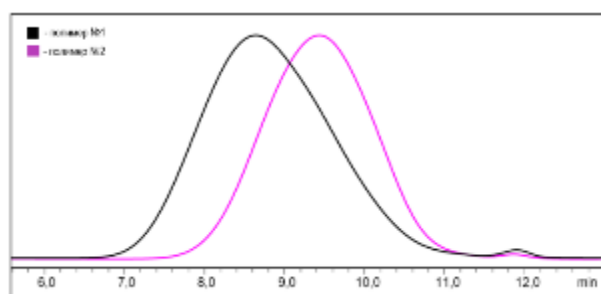


Рис.5. Сравнение ГПХ двух полимеров с различным составом звеньев.

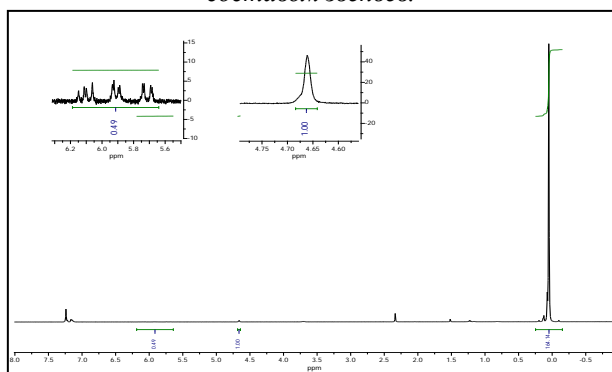


Рис.6. Спектроскопия ¹H ЯМР полимера №1.

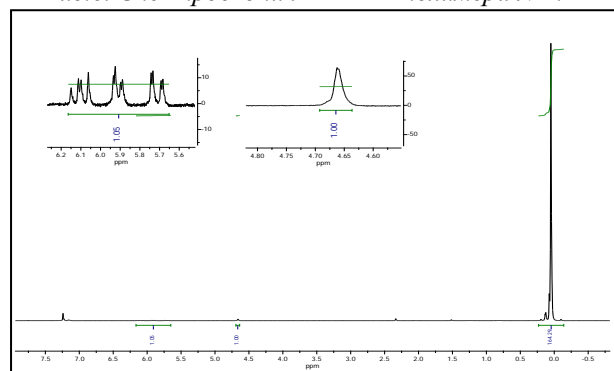


Рис.7. Спектроскопия ¹H ЯМР полимера №2.

Спектры ¹H ЯМР подтвердили двойную функциональность полученных полимеров (рисунки 6, 7).

Система дуплетов в области слабого поля указывает на наличие двойной концевой связи, а синглет в области менее слабого поля на гидридную группу у атома кремния.

Заключение

В процессе работы был синтезирован мономер для получения полимера, обладающего двойной функциональностью, за счёт содержания в структуре гидридных и виниловых групп. Были изучены их структурные и молекулярно-массовые характеристики с помощью ядерного магнитного резонанса и гель-проникающей хроматографии.

Список литературы

1. Krizhanovskiy Ilya, Temnikov Maxim, Drozdov Fedor V., Peregodov Alexander S., Anisimov Anton. Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: a route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures. 2023. P. 4-19.
2. Hajaiej A., Coqueret X., Lablache-Combiere A., Loucheux C. Functionalization of Polysiloxanes by Esterification of Pendant Epoxy Groups: Cross-linkable Liquid Polymers Containing Photo-dimerizable Ester Units // Macromol. Chem. 1989. Vol. 190. N. 2. P. 327-340.
3. Zhang Z., Feng S., Zhang J. Facile and Efficient Synthesis of Carbosiloxane Dendrimers via Orthogonal Click Chemistry between Thiol and Ene // Macromol. Rapid Commun. 2016. Vol. 37. № 4. P. 318-322.
4. Дерябина, Г. И. Сополимеризация: учеб. пособие для вузов / Г. И. Дерябина; М-во образования и науки Рос. Федерации, Самар. гос. ун-т, Хим. фак., 2013. 48 с.

УДК 678.686.046

Хохлова Е.В., Горбунова И.Ю., Салатов А.В., Андреева А.Д., Полунин С.В.

Влияние кардового полисульфона на температуру стеклования эпоксидных олигомеров

Хохлова Евгения Викторовна, студентка магистратуры 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Горбунова Ирина Юрьевна, д.х.н., профессор, заведующий кафедры технологии переработки пластмасс;
 Салатов Александр Владимирович, студент магистратуры 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Андреева Ангелина Дмитриевна, студентка магистратуры 2 курса кафедры технологии переработки пластмасс;
 Полунин Степан Владимирович, аспирант 4 года кафедры технологии переработки пластмасс, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс, mcnion@gmail.com;

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

Методом термомеханического анализа исследовано влияние кардового сополимера полисульфона марки ПСФФ-70К на температуру стеклования модифицированных эпоксидных полимеров, отвержденных 4,4'-диаминодифенилсульфоном. Наибольший прирост температуры стеклования наблюдается при добавлении 10 массовых частей ПСФФ-70К. При дальнейшем увеличении содержания термопласта в эпоксидном связующем отмечается уменьшение значений температуры стеклования предположительно из-за замедления процесса отверждения. Рассчитан модуль высокоэластичности и установлена зависимость между значениями модуля высокоэластичности и количеством добавленного термопласта. Методом оптической микроскопии установлено, что количество частиц фазы, обогащенной термопластом, в процессе отверждения увеличивается, а их размер уменьшается.

Ключевые слова: полисульфон, эпоксидиановая смола, термомеханический анализ, температура стеклования, модуль высокоэластичности.

Effect of cardboard polysulphone on the glass transition temperature of epoxy oligomers

Khokhlova E.V., Gorbunova I.Yu., Salatov A.V., Andreeva A.D., Polunin S.V.

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

The effect of PSPP-70K polysulfone card copolymer on the glass transition temperature of the modified epoxy polymers hardened with 4,4'-diaminodiphenylsulfone has been studied by the method of thermomechanical analysis. The greatest increase in the glass transition temperature is observed with the addition of 10 mass parts of PSPP-70K. With further increase of the thermoplastic content in the epoxiamine binder a decrease of the glass transition temperature values is observed, presumably due to slowing down of the curing process. The highly elasticity modulus has been calculated and the correlation between the values of highly elasticity modulus and the amount of added thermoplastic has been established. Optical microscopy has shown that the number of thermoplastic-enriched phase particles increases and their size decreases during curing.

Keywords: polysulfone, epoxydian resin, thermomechanical analysis, glass transition temperature, highly elasticity modulus

Введение

Эпоксидные смолы являются одними из наиболее важных термореактивных полимеров, широко применяемых во многих областях промышленности, благодаря низкой стоимости, простоте переработки, стабильности размеров и превосходной химической стойкости [1]. В последнее время обширная исследовательская работа способствовала разработке методов улучшения свойств эпоксидных смол посредством модификации суперконструкционными термопластами, например полисульфонами. Добавление термопластичных модификаторов полисульфонового происхождения к эпоксидной смоле повышает значения такого важного показателя, как температура стеклования (T_g) [2]. В статье [3] при добавлении к эпоксидной смоле 10 масс. % полисульфона наблюдается повышение температуры стеклования на 20 °С по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой. В статье [4] при добавлении к эпоксидной смоле полисульфонового полимера температура стеклования не понижается по сравнению с немодифицированной эпоксидной смолой (230,8 °С).

У реактопластов температура стеклования зависит от различных параметров, в первую очередь от степени

отверждения, от отвердителя, от режима отверждения и химического строения олигомера, а во вторую очередь T_g зависит от природы термопластичного модификатора и от его содержания. Взаимосвязь между T_g и степенью превращения в реакции отверждения термореактивных материалов является основной задачей при анализе явлений отверждения [5].

Целью данной работы является исследование влияния полисульфона марки ПСФФ-70К на свойства эпоксидных полимеров.

Объекты и методы исследований

В качестве основного объекта исследования выбрали эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), а в качестве термопластичного модификатора полисульфон марки ПСФФ-70К (рис. 1). Термопластичный модификатор добавляли в количестве 5 массовых частей (м.ч.), 10 м.ч. и 15 м.ч. на 100 м.ч. ЭД-20, смешивали при температуре 100 °С в течение 2-х часов на верхнеприводной мешалке для равномерного распределения. Затем добавляли отвердитель 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС) в стехиометрическом соотношении смешивали при температуре 120 °С в течение 30 минут. Модифицированные полисульфоном эпоксидные связующие отверждали 8 часов при температуре 180 °С.

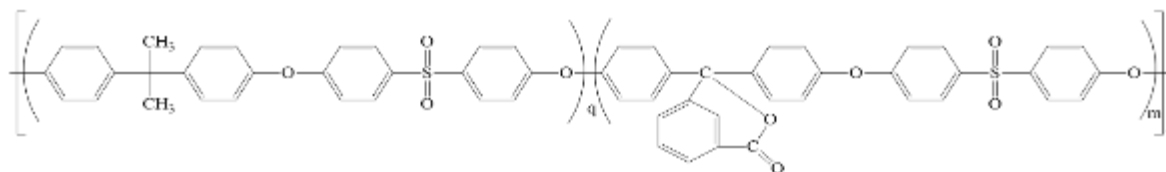


Рис. 1. Структурная формула полисульфона марки ПСФФ-70К.

Термомеханические исследования проводились на консисометре Хепплера при скорости нагрева 1-2 °С/мин и нагрузке 0,5 МПа на образцах в форме таблетки размером 10 x 10 мм, микрофотографии получали на металлографическом инвертированном микроскопе OLYMPUS GX53.

Экспериментальная часть

На рисунке 2 изображены термомеханические кривые эпоксидных систем, модифицированных ПСФФ-70К.

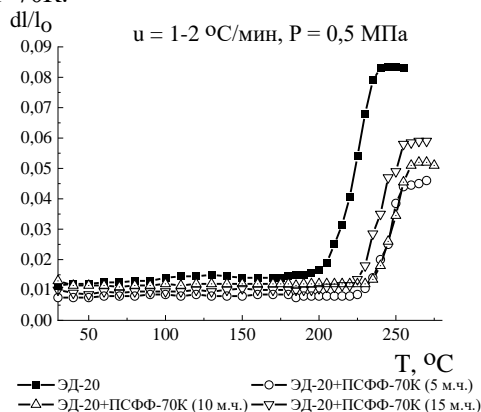


Рис.2. Зависимость высокоэластической деформации (dl/l0) от температуры немодифицированной ЭД-20 и эпоксидных систем, модифицированных различным содержанием ПСФФ-70К.

Температуру стеклования определяли как точку пересечения касательных к кривой зависимости деформации образца от температуры до и после стеклования. Полученные значения температуры стеклования немодифицированной ЭД-20 и эпоксидных систем, модифицированных различным содержанием ПСФФ-70К приведены в таблице 1. На рисунке 3 изображена зависимость температуры стеклования от содержания ПСФФ-70К.

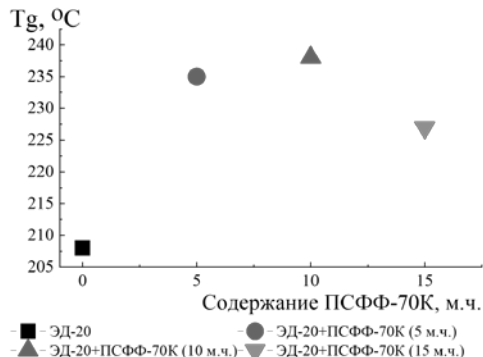


Рис.3. Зависимость температуры стеклования (Tg) от содержания ПСФФ-70К.

На температуру стеклования ЭД-20, модифицированного ПСФФ-70К влияют два фактора: температура стеклования самого термопласта и степень отверждения полимера. По данным производителя у ПСФФ-70К температура стеклования (Tg) ~270 °С и

следовало предположить, что чем больше количество ПСФФ в смоле, тем выше температура стеклования модифицированного эпоксидного полимера.

Все системы, содержащие ПСФФ-70К, имеют повышенную температуру стеклования по сравнению с немодифицированной ЭД-20 на 19-30 °С. Полисульфон марки ПСФФ-70К содержит фталидную кардовую группу, которая вступает в физическое взаимодействие при 180 °С, то есть при температуре отверждения, с гидроксильной группой эпоксидного олигомера с образованием водородной связи, что вероятно приводит к росту температуры стеклования [6].

Наибольший прирост температуры стеклования наблюдается у системы, содержащей 10 м.ч. ПСФФ-70К – 238 °С (маркер синего цвета), что превышает значение температуры стеклования немодифицированной эпоксидной смолы на 30 °С. Дальнейшее повышение содержания ПСФФ-70К приводит к увеличению вязкости реакционной системы, соответственно процессы отверждения замедляются. Предположительно из-за того, что снижается плотность сшивки в виду повышенной вязкости связующего, происходит уменьшение температуры стеклования. Ответ на этот вопрос может дать модуль высокоэластичности (E∞ [МПа]), рассчитанный по значению высокоэластической деформации на термомеханической кривой по следующей формуле (1):

$$E_{\infty} = \frac{P}{dl/l_0} \quad (1)$$

где, P – напряжение, МПа (P = 0,5 МПа),

dl/l0 - высокоэластическая деформация.

Полученные значения модуля высокоэластичности немодифицированной ЭД-20 и эпоксидных систем, модифицированных различным содержанием ПСФФ-70К приведены в таблице 1. На рисунке 4 изображена зависимость температуры стеклования от модуля высокоэластичности.

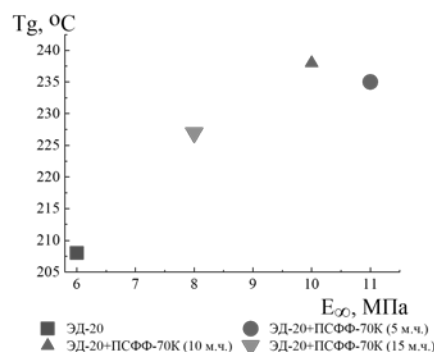


Рис.4. Зависимость температуры стеклования (Tg) от модуля высокоэластичности (E∞).

При добавлении 15 м.ч. ПСФФ-70К значение модуля высокоэластичности ниже, чем при содержании в эпоксидном связующем 5 м.ч. и 10 м.ч. термопласта, что подтверждает предположение о том,

что чем больше термопласта, тем медленнее протекает процесс отверждения, что приводит к снижению степени отверждения, ввиду повышенной вязкости связующего, т.к. термопласт в большей степени разбавляет реакционноспособную систему.

Таблица 1. Температура стеклования (T_g) и модуль высокоэластичности (E_{∞}) немодифицированной ЭД-20 и ЭД-20, модифицированной различным содержанием ПСФФ-70К

Содержание ПСФФ-70К, м.ч.	E_{∞} , МПа	T_g , °С
0	6	208
5	11	235
10	10	238
15	8	227

На рисунке 5 изображены микрофотографии образцов ЭД-20, модифицированного 15 м.ч. ПСФФ-70К, отвержденные от 30 до 180 минут.

В системе через 30 минут после начала отверждения появляются частицы, обогащенные термопластом, с размерами около 10 мкм (рис. 5 (а)). Спустя час после начала процесса частиц становится заметно больше, как видно на микрофотографии, (рис. 5 (б)), причем их размер может уменьшаться на порядок. Через три часа наблюдается множество частиц термопласта приблизительно одинакового размера, равномерно распределенных в эпоксидном полимере (рис. 5 (в)).

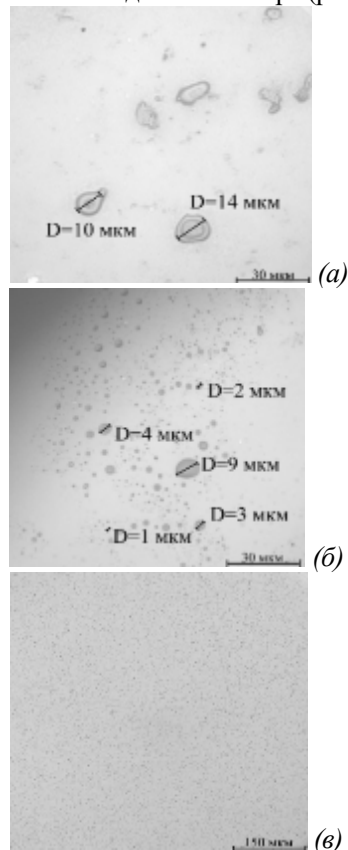


Рис.5. Исследование процессов отверждения методом оптической микроскопии: а) ЭД-20 + ПСФФ (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.) 30 мин; б) ЭД-20 + ПСФФ (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.) 60 мин; в) ЭД-20 + ПСФФ (15 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.) 180 мин.

В процессе отверждения в системе с модификатором образуется отдельная фаза, которая обогащена термопластом [7]. Методом оптической микроскопии в процессе отверждения показано, что

количество частиц в процессе отверждения растёт и размер этих частиц уменьшается, что свидетельствует об образовании гетерогенной структуры модифицированного эпоксидного полимера.

Очевидно, в этой системе не одна общая температура стеклования, а две: одна относится к фазе обогащенной термопластом, а другая к фазе обогащенной реактопластом, однако на термомеханических кривых этого не видно, поскольку данный метод исследования не является достаточно точным.

Заключение

Методом термомеханического анализа была выявлена зависимость между количеством термопласта в эпоксидном связующем и значением температуры стеклования. Наибольший прирост T_g наблюдается в системе с 10 м.ч. ПСФФ-70К. При последующем увеличении содержания термопласта отмечается уменьшение значений температуры стеклования, что связано с увеличением вязкости системы и замедлением процесса отверждения. Отмечено наименьшее значение модуля высокоэластичности при добавлении в эпоксидную систему 15 м.ч. ПСФФ-70К, это так же объясняется замедлением процессов отверждения. Методом оптической микроскопии установлено, что количество частиц в процессе отверждения растёт, и их размер уменьшается, что может свидетельствовать об образовании гетерогенной структуры с выделением термопласта в отдельную фазу, что говорит о наличии двух температур стеклования.

Список литературы

1. Urbaniak M.A. relationship between the glass transition temperature and the conversion degree in the curing reaction of the EPY epoxy system // Polimery. – 2011. – Т. 56. – №. 3. – С. 240-243.
2. Bilyeu V., Brostow W., Menard K. P. Epoxy thermosets and their applications I: chemical structures and applications // Journal of Materials Education. – 1999. – Т. 21. – №. 5/6. – С. 281-286.
3. Копицына Н. и др. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных фурановой смолой и полисульфоном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2018. – Т. 60. – №. 3. – С. 211-220.
4. Ying W. B. et al. Epoxy resins toughened with in situ azide-alkyne polymerized polysulfones // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Т. 135. – №. 5. – С. 45790.
5. Dewaele M. et al. Influence of curing protocol on selected properties of light-curing polymers: degree of conversion, volume contraction, elastic modulus, and glass transition temperature // Dental Materials. – 2009. – Т. 25. – №. 12. – С. 1576-1584.
6. Лирова Б.И., Тагер А.А., Артюх Н.А., Люткова Е.А., Салазкин С.Н. и Выгодский Я.С. Изучение межмолекулярного взаимодействия карбоновых полимеров с эпоксидной смолой в растворах // Acta Polymerica 32 – 1981. – С. 150-155.
7. Полуниин С.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Крючков И.А. Влияние полисульфоновых модификаторов на процесс отверждения эпоксидиановой смолы // Химическая промышленность сегодня. – 2022. – № 5. – С. 58-54. – DOI 10.53884/27132854-2022-5-58.

УДК 615.45; 615.012.1; 615.032.

Шеломенцев И.В., Серегина Т.С., Ванюшенкова А.А., Кривобородов Е.Г., Дятлов В.А.
Декстрановые гидрогели, содержащие ковалентно-связанный ванкомицин, для использования в восстановительной хирургии

Шеломенцев Илья Владиславович – студент 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; ilia.shelomentsev@gmail.com.

Серегина Татьяна Сергеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; tatiana.seregina.2016@yandex.ru.

Ванюшенкова Анна Алексеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры биотехнологии; avaniushenkova@yandex.ru.

Кривобородов Ефрем Георгиевич – к.х.н., кафедра ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития»; vv1992@yandex.ru.

Дятлов Валерий Александрович – д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс; dyatlov.va@mail.ru.

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

*Рассмотрены методы ковалентного связывания полипептидного антибиотика широкого спектра действия ванкомицина с полисахаридными гидрогелями, полученными на основе клинического кровезаменителя полиглюкина. Исследованы химические структуры как модифицированного полисахарида, так и продукта иммобилизации ванкомицина с использованием матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса ^{13}C . Антибактериальная активность определена методом «колодецев» на культурах *Staphylococcus aureus* 209P.*

Ключевые слова: полисахариды, ванкомицин, масс-спектрометрия, антибактериальная активность.

DEXTRAN HYDROGELS CONTAINING COVALENTLY BOUND VANCOMYCIN FOR USE IN RECONSTRUCTIVE SURGERY

Shelomentsev I.V., Seregina T.S., Vanyushenkova A.A., Krivoborodov E.G., Dyatlov V.A.

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

*Methods of covalent binding of the broad-spectrum polypeptide antibiotic vancomycin with polysaccharide hydrogels obtained on the basis of the clinical blood substitute polyglucine are considered. The chemical structures of both the modified polysaccharide and the immobilization product of vancomycin were studied using matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry time off light mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy ^{13}C . Antibacterial activity was determined by the method of "wells" on cultures of *Staphylococcus aureus* 209P.*

Keywords: polysaccharides, vancomycin, mass spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, antibacterial activity.

Введение

Современные костнозамещающие материалы должны сочетать в себе биосовместимость и физиологическую активность. Получить имплантат с желаемыми свойствами можно, используя биокomпозиционные материалы. В настоящей работе получен полисахаридный биокomпозиционный имплантат, который состоит из бычьего костного матрикса, пропитанного модифицированным декстрановым гелем с иммобилизованным антибиотиком широкого спектра действия ванкомицином. Многочисленные биологические исследования показали, что токсические побочные эффекты связанных с гелевыми препаратами на основе декстрана чрезвычайно низки, что позволяет использовать полисахаридный гель в качестве системы доставки лекарственных средств [1]. Модификация декстрана эпихлоргидрином в щелочной среде позволяет производить дополнительную функционализацию полисахарида с введением глицидильной группы, которой в ходе реакции с первичной аминогруппой, имеющийся в структуре ванкомицина, происходит прочное

присоединение антибиотика к носителю, как показано на схеме 1.

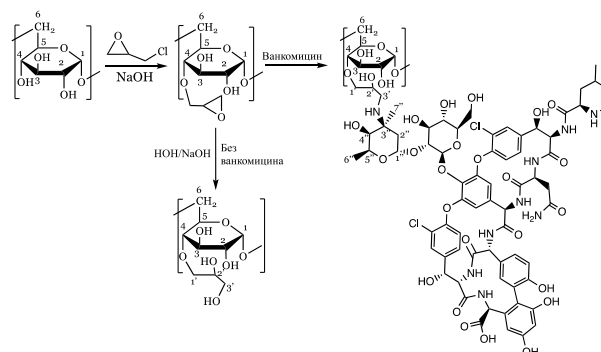


Схема 1. Схема модификации декстрана эпихлоргидрином с последующей иммобилизацией ванкомицина.

Для создания биокomпозита поверхность костного матрикса обрабатывали полученным полисахаридным гелем, который в условиях живого организма разлагается с выделением гликозидов антибиотика только при ферментативном гидролизе в момент бактериальной атаки биопротеза [2]. Кроме

того, полученный материал играет роль скаффолда для роста клеток собственной костной ткани.

Экспериментальная часть

В настоящей работе продукты реакции функционализации декстрана эпихлоргидрином и иммобилизации ванкомицина изучены с помощью матричной лазерной десорбционной ионизационной масс-спектрометрией (matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectroscopy time off light). MALDI-TOF масс-спектры получены на приборе «BrukerAutoFlexII».

На начальном этапе исследования были изучены спектры всех исходных соединений, использованных в работе. Условия съемки оставались неизменными для обеспечения воспроизводимости полученных результатов. В спектре исходного декстрана марки полиглокин имеются чередующиеся пики фрагментации основной полисахаридной цепи, отличающиеся на вес ангидроглюкозного звена с $m/z=162$ (рис. 1 А). Из литературных данных известно, что обычно полисахариды обладают низкой летучестью и относительно легко фрагментируются в условиях съемки спектров. Этим они принципиально отличаются от белков и пептидов, для которых могут быть зарегистрированы пики с m/z больше 1000 кДа. В спектре декстрана, активированного эпихлоргидрином, наблюдается чередование сигналов фрагментов основной цепи химически модифицированного полисахарида. Разница сигналов с $m/z=114$ соответствует массе отщепляющегося фрагмента гидролизованного эпихлоргидрина с массой $m=91$ плюс присоединенный ион Na^+ с массой $m=23$. Разница сигналов с $m/z=169$ соответствует химически модифицированному ангидроглюкозному

звену декстрана, активированного эпихлоргидрином с массой $m=236$ с отщепленным фрагментом гидролизованного эпихлоргидрина $m=91$ плюс ион Na^+ с массой $m=23$ (рисунок 1 В).

Обнаружено, что в условиях эксперимента не образуется фрагментов, содержащих два заместителя в одном ангидроглюкозном звене, и в условиях съемки спектра фрагментация основной цепи декстрана происходит с последовательным отщеплением фрагмента гидролизованного эпихлоргидрина (глицерина), причем кислород гидроксильной группы глюкозы уходит вместе с алифатическим фрагментом глицерина.

Кроме того, в аналогичных условиях был снят спектр исходного антибиотика ванкомицина, имеющего в своей структуре как полипептидный, так и два гликозидных радикала (рис. 2 А). В спектре наблюдается три основных пика. Тяжелый сигнал с $m/z=1472,3$ – это молекулярный ион гликопептида $m=1449,3$ плюс ион Na^+ $m=23$. Затем в сторону убывания массы следуют пики продуктов фрагментации молекулы ванкомицина. Сигнал $m/z=1472,3$ соответствует фрагменту с отщепленным аминокликозидным заместителем плюс ион натрия. Последним пиком является продукт фрагментации с двумя отщепленными гликозидными фрагментами (рисунок 2 А).

В спектре активированного декстрана с ковалентно-связанным ванкомицином (рисунок 2 В) имеется сигнал $m/z=1524$, соответствующий протонированной форме ($+\text{H}^+$) нефрагментированной молекулы ванкомицина с присоединенным остатком гидролизованного эпихлоргидрина. Химическое связывание, вероятно, произошло по первичной аминогруппе аминокликозидного заместителя.

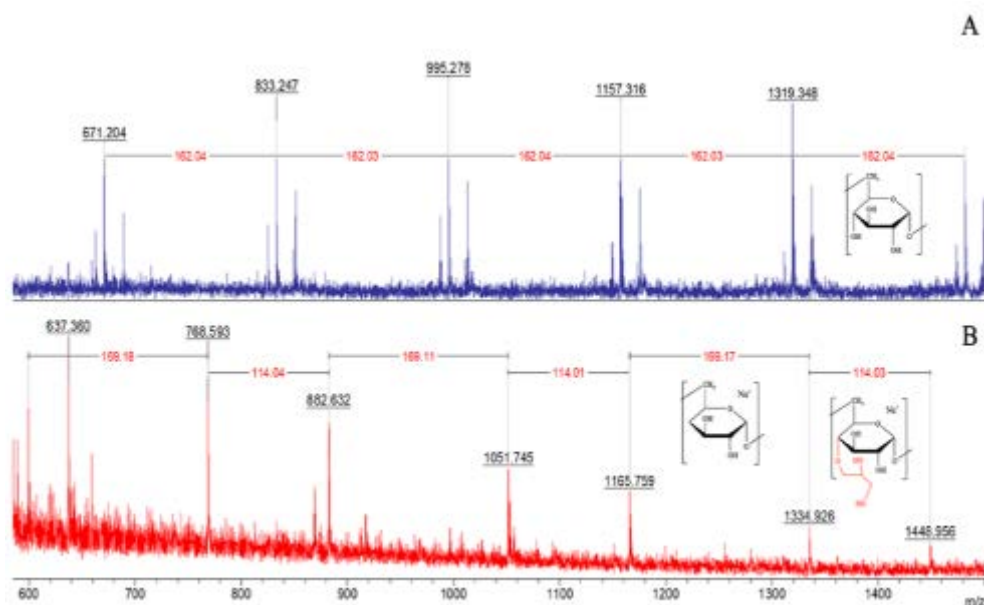


Рис. 1. MALDI-TOF масс-спектры декстрана (А) и модифицированного эпихлоргидрином декстрана (В).

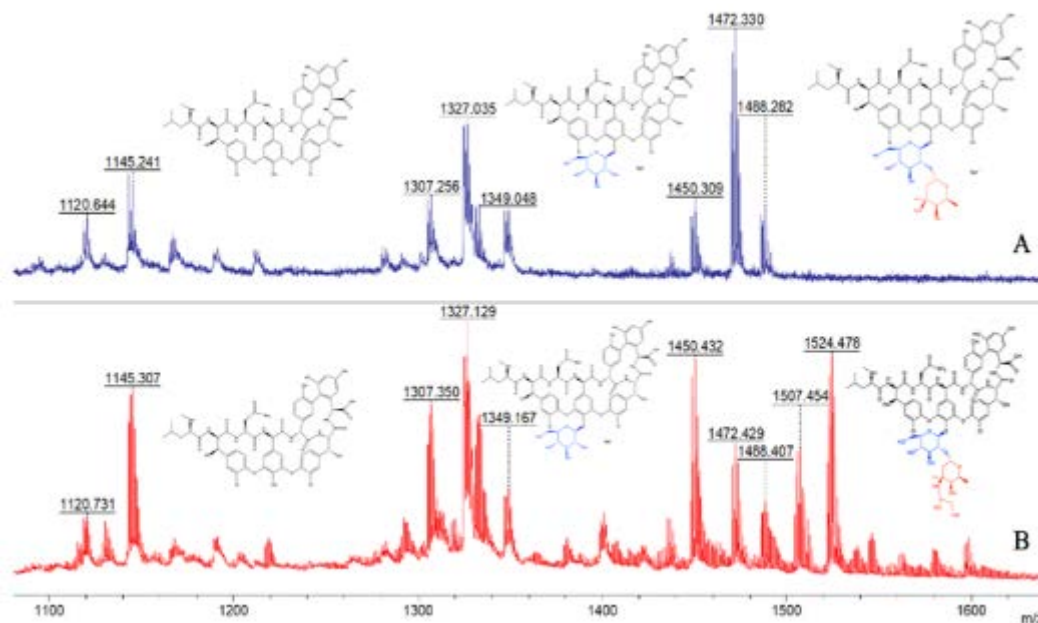


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектры ванкомицина (А) и иммобилизованного ванкомицина на полисахаридном геле (В).

Ковалентное присоединение молекулы ванкомицина подтверждается данными ЯМР ^{13}C . Спектры антибиотика ванкомицина были ранее изучены коллегами из Великобритании и Венгрии [3, 4]. В спектре ЯМР ^{13}C спектроскопии исходного антибиотика углерод 3'', связанный с первичной аминогруппой, имеет химический сдвиг, равный 51,79 м.д. (рис. 1 В). Спектр модифицированного декстрана с иммобилизованным ванкомицином имеет интенсивные сигналы углеродов полисахаридной цепи декстрана и сигналы низкой интенсивности углеродных атомов молекулы ванкомицина. После присоединения антибиотика к основной цепи полимера сигнал углерода 3'' при первичной аминогруппе смещается в область 54,49 м.д., что подтверждает иммобилизацию именно по первичной аминогруппе аминогликозидного заместителя (рисунок 3 А). По полученным данным можно предположить, что ванкомицин ковалентно связывается с полимером в ходе реакции эпоксидных групп модифицированного декстрана с аминогруппой антибиотика при 3'' атоме углерода.

Таким образом, высвобождение антибиотика следует ожидать в виде водорастворимых гликозидов ванкомицина, а не самого ванкомицина, так как декстраназа гидролизует декстран только по α -(1,6)-D-гликозидным связям. Это условие не создает затруднений для использования декстрана в качестве носителя лекарственных веществ, потому что гликозиды ванкомицина сохраняют антибактериальную активность исходного антибиотика.

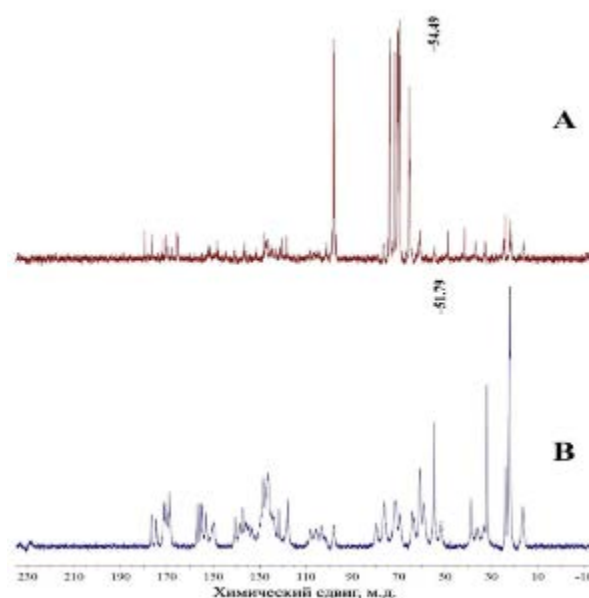


Рис. 3. ЯМР ^{13}C спектры модифицированного декстрана с иммобилизованным ванкомицином (А) и ванкомицина (В).

На конечной стадии исследования методом колодцев (рис. 4) с использованием штамма *Staphylococcus aureus* 209P изучали антибактериальные свойства биокомпозитного материала, полученного совмещением бычьего костного матрикса с антибактериальным декстрановым гелем. В качестве эталонов сравнения использовали исходный ванкомицин и гель, содержащий ковалентно-связанный антибиотик (таблица 1).

Таблица 1. Определение антибактериальной активности сквозным методом «колодцев».

Образец	Диаметр зоны задержки роста, мм 10 мм – диаметр изначальной лунки				Результат
	24 ч	48 ч	96 ч	168 ч	
Ванкомицин (0,0125 г/мл)	39	41	49	45	Высокочувствителен
Декстран	11	11	10	10	Не чувствителен
Декстран+ванкомицин	36	40	36	36	Высокочувствителен
Декстран+Ванкомицин (кость)	34	39	36	36	Высокочувствителен

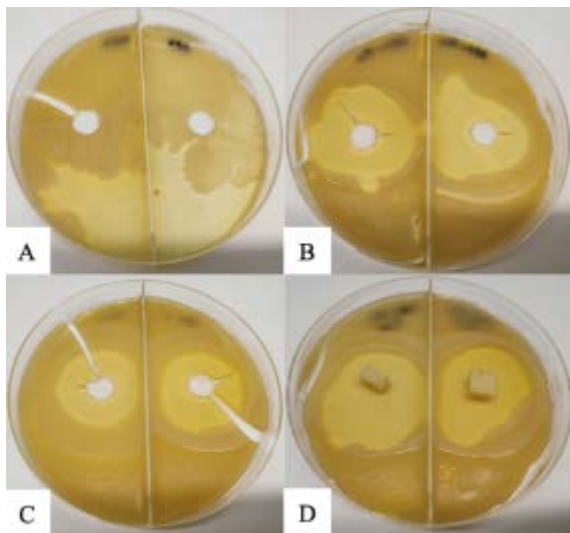


Рис. 4. Метод «колодцев». Образцы после 24 ч. Декстран (А), гель с иммобилизованным ванкомицином (В), ванкомицин с концентрацией 0,0125 г/мл (С), костный матрикс, пропитанный гелем (D).

Как костный матрикс, пропитанный гелем, так и сам гель, показали высокую активность по отношению к бактериям *Staphylococcus aureus* 209P. Диаметры зон задержки роста у обоих препаратов после 168 часов эксперимента составляли по 36 мм соответственно.

Заключение

Таким образом, на основании анализов спектров можно сделать следующие выводы:

- в результате реакции произошло химическое связывание ванкомицина с основной ангидроглюкозной цепью декстрана;
- в молекуле ванкомицина при взаимодействии с модифицированным декстраном принимала участие первичная аминогруппа аминогликозидного радикала, остальные функциональные группы не вступали в химическую реакцию;
- полученный биокomпозитный материал на основе бычьей кости и декстранового геля, содержащего ковалентно-связанный ванкомицин обладает высокой антибактериальной активностью в эксперименте *in vitro* с использованием штамма *Staphylococcus aureus* 209P.

Список литературы

1. Huang G., Huang H. Application of dextran as nanoscale drug carriers // *Nanomedicine*. 2018. Т. 13. № 24. С. 3149–3158.
2. V. Dyatlov, T. Seregina, A. Luss et al. // *Polymer International*. 2021. V. 70. No 6. P. 837-844.
3. Batta G. [и др.]. The journal of antibiotics an NMR study of eremomycin and its derivatives full ^1H and ^{13}C assignment, motional behavior, dimerization and complexation with AC-d-ALA-d-ALA. 1991.
4. Pearce C. M., Williamsb D. H. Complete Assignment of the I3C NMR Spectrum of Vancomycin. 1995.

УДК 678.664-036.664:539.217.5

Щепелев А.А., Горькова Д.А., Иваненко Т.А., Чалая Н.М.

Изучение газопроницаемости комбинированных материалов на основе полимерных плёнок

Щепелев Антон Алексеевич – студент магистратуры группы МП-11 кафедры технологии переработки пластмасс; shchepelev_00@mail.ru.

Горькова Дарья Александровна – ведущий инженер лаборатории комбинированных материалов; Иваненко Татьяна Анатольевна – к.т.н., заведующая отделом комбинированных материалов; АО «Межотраслевой институт переработки пластмасс – НПО «Пластик», Россия, Москва, 121059, Бережковская набережная, дом 20.

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

Представлены результаты исследования газопроницаемости комбинированных материалов на основе полиуретановых плёнок и высокомодульной арамидной ткани. Исследованы коэффициенты и скорости газопроницаемости полученных материалов по отношению к газу гелию. Показано, что толщина полиуретановой плёнки существенно влияет на газопроницаемость материала по отношению к газообразному гелию, а применение трёхслойной конструкции на основе пленки и арамидной ткани существенно уменьшает коэффициент газопроницаемости, увеличивая скорость газопроницаемости, тем самым обеспечивая газодержащие свойства материала по отношению к газообразному гелию.

Ключевые слова: полиуретановая плёнка, арамидная ткань, газопроницаемость, комбинированные полимерные материалы.

Study of gas permeability of combined materials based on polymer films

Shchepelev A.A.¹, Gorkova D.A.², Ivanenko T.A.², Chalaya N.M.¹

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

² JSC MIPP-NPO Plastik, 121059, Moscow, Berezhkovskaya emb.20, b.10

The results of the study of gas permeability of combined materials based on polyurethane films and high-modulus aramid fabric are presented. The gas permeability coefficients and the gas permeability rate of the obtained combined materials with respect to helium gas are investigated. The research results indicate that the thickness of the polyurethane film significantly affects the gas permeability of the material in relation to gaseous helium, and the use of a three-layer structure based on the film and aramid fabric significantly reduces the gas permeability coefficient, increasing the gas permeability rate, thereby providing the gas-containing properties of the combined material in relation to gaseous helium.

Keywords: polyurethane film, aramid fabric, gas permeability, gas permeability coefficient, gas permeability rate, combined polymer materials.

Введение

Газопроницаемость полимеров - свойство полимерных материалов селективно пропускать газы и пары при наличии перепада давления или массопереноса в полимерах, не содержащих открытых пор [1]. Газопроницаемость является одним из важнейших показателей эксплуатационных свойств полимерных плёнок и комбинированных полимерных материалов. Полимерные плёнки обеспечивают барьерные свойства как в упаковке для пищевой промышленности, так и в конструкциях аэростатной техники для авиакосмической промышленности.

В настоящее время потребители полимерных изделий требуют от ее производителей создания пленочных материалов с целым комплексом свойств, который невозможно реализовать при использовании моноплёнок. Эта задача решается двумя способами: путем создания многослойных конструкций на базе пленочных материалов различной природы (такие конструкции называют многослойными пленочными материалами — МПМ), а также введением в состав конструкции непленочных составляющих, таких как фольга, бумага, ткань (эти конструкции принято

называть комбинированными пленочными материалами — КПМ). Во многих случаях полимерные плёнки имеют недостаточную механическую прочность и невысокое сопротивление раздиру, что привело к необходимости создания комбинированных материалов, армированных различными тканями [2, 3]. В этом случае каждый слой вносит в композицию присущие только ему качества. Ткани воспринимают механическую нагрузку, а полимерные пленки обеспечивают барьерные свойства, в том числе и стойкость к агрессивным средам.

Появление на рынке полимерных материалов нового класса термоэластопластов, в частности полиуретанов, дало толчок к развитию нового направления в области создания комбинированных тканепленочных материалов для аэростатной техники, обладающих наряду с высокой прочностью сварных соединений хорошей газонепроницаемостью. В настоящее время практически все материалы для аэростатов, к которым не предъявляются специальных требований, изготавливаются на базе синтетических тканей с полиуретановыми (ПУ) покрытиями широко

известными методами [4]. Арамидная ткань в качестве армирующего слоя была выбрана из-за высоких прочностных свойств [5]. Наибольший интерес для использования в авиакосмической технике представляют испытания газопроницаемости комбинированных материалов по отношению к гелию.

В связи с этим задачей данного исследования явилось изучение газопроницаемости полимерных полиуретановых плёнок и комбинированных материалов на их основе.

Экспериментальная часть

В представленной работе в качестве объектов исследования использовали:

- плёнки из термопластичного полиуретана (ПУП) марок: PlatilonU 4251 AV 045 толщиной 45 мкм, SoltaneF/B4 толщиной 90 мкм;

- высокомодульная арамидная ткань (АТ) артикул 5494 – 17, переплетение сатин (ООО «Текс – центр»),

- среда для изучения газопроницаемости – газообразный гелий.

Образцы для исследования изготавливали следующим образом. Сначала вырезали из плёнки и ткани квадраты со стороной 120 мм, затем их соединяли и запрессовывали в прессе при температуре 160-170 °С и давлении 25 кгс/см². Такие заготовки представляли собой:

- образец 1 – двухслойный материал: ПУП толщиной 45 мкм, соединенный с АТ (рис.1а)

- образец 2 – трёхслойный материал: сверху и снизу – ПУП, толщиной 45 мкм, внутренний слой – арамидная ткань (рис.1 б)

- образец 3 – двухслойный материал: ПУП толщиной 90 мкм, соединенный с АТ (рис.2а)

- образец 4 – трёхслойный материал: сверху и снизу – ПУП, толщиной 90 мкм, внутренний слой – арамидная ткань (рис.2б)

Схема исследуемых комбинированных материалов представлена на рисунках 1 и 2.

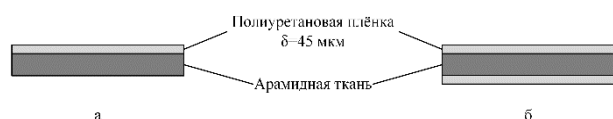


Рис. 1. Схема комбинированного материала: а - образец 1, б - образец 2.

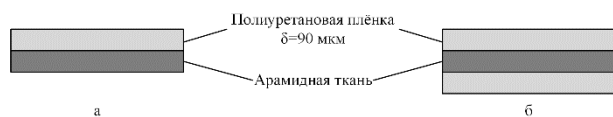


Рис. 2. Схема комбинированного материала: а - образец 3, б - образец 4.

Из полученных заготовок вырезались круглые образцы площадью 28,27 см².

Для каждого замера было сделано по три образца для усреднения результатов.

Из литературных данных известно, что газопроницаемость полимеров зависит от их химической природы и структуры, величины атома

газа и температуры окружающей среды. Существенное значение для газопроницаемости имеет микроструктура полимера, определяемая формой, строением, пространственным расположением и взаимодействием цепных молекул.

В случае однородных и не имеющих отверстий полимерных материалов процесс обусловлен диффузионной газопроницаемостью, которая представляется последовательно протекающими процессами растворения газа в пограничном слое, диффузии частиц газа в полимере и выделение частиц газа с обратной стороны [6]. В качестве критерия оценки газодержащих свойств полимеров используют коэффициент газопроницаемости и скорость газопроницаемости. Коэффициент газопроницаемости показывает объем газа, прошедшего через единицу площади полимерного материала, толщина которого равна единице толщины, в единицу времени при разнице парциального давления между двумя сторонами полимерного материала, равной единице давления. Скорость газопроницаемости - объем газа, прошедшего через единицу площади полимерного материала в единицу времени при разнице парциального давления между двумя сторонами полимерного материала, равной единице давления. Классическим методом оценки газопроницаемости является метод, позволяющий проводить испытания в изотермическом режиме в широком диапазоне температур и давлений.

Поэтому для проведения испытаний была выбрана установка VAC-VBS LabthinkInstruments методом разного давления (0,5 МПа) по ISO 15105-1 (по гелию).

В результате исследования были получены значения скорости и коэффициенты газопроницаемости полимерной полиуретановой плёнки и комбинированных материалов на её основе.

Схема испытательной установки VAC-VBS LabthinkInstruments представлена на рисунке 3.

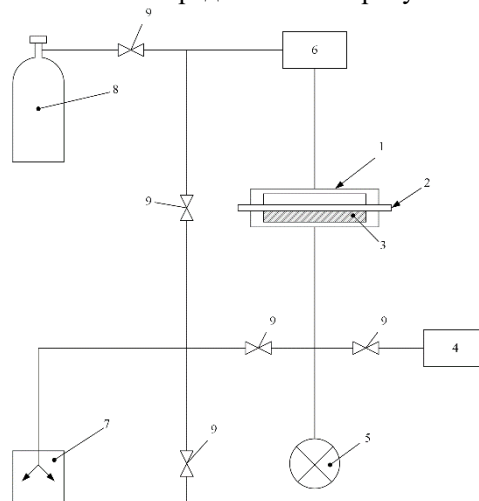


Рис. 3. Схема устройства для измерения скорости передачи газа: 1 - диффузионная ячейка; 2 - образец; 3 - фильтровальная бумага; 4 - расходомер; 5 - датчик давления; 6 - газовый питатель; 7 - вакуумный насос; 8 - источник газа; 9 - запорный вентиль.

В таблице 1 представлены результаты измерения газопроницаемости ПУП плёнок в зависимости от их толщины.

Полученные результаты показывают, что с увеличением толщины плёнки, коэффициент газопроницаемости уменьшается примерно на 23 %, а скорость газопроницаемости уменьшается примерно на 62 %. Таким образом, полиуретановые плёнки толщиной 90 мкм в большей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к газодержащим материалам для авиакосмической техники.

В таблице 2 представлены результаты измерения газопроницаемости комбинированных плёночных материалов.

Из данных таблицы 2 видно, что коэффициент газопроницаемости образцов 1, 2, и 3 невозможно измерить, а скорость их газопроницаемости > 100 единиц. Вероятно, для двухслойных образцов 1а, 2а и

трёхслойного образца 3 недостаточно объёма полиуретановой плёнки для проникновения её в арамидную ткань и заполнения в ней пустот. Поэтому такие конструкции не представляют интереса для использования в технике.

В образце 4 получены данные об удовлетворительных значениях коэффициента газопроницаемости и скорости газопроницаемости. Такую трёхслойную конструкцию (образец 4), обеспечивающую её газодержащие свойства, целесообразно применять в авиакосмической технике.

Для сравнения свойств разработанных материалов полученные положительные результаты измерений коэффициента газопроницаемости и скорости газопроницаемости объединены в диаграммы, представленные на рисунках 3 и 4.

Таблица 1. Значения газопроницаемости плёнок

Наименование плёнки и её	Коэффициент газопроницаемости, $\text{см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$	Скорость газопроницаемости, $\text{см}^3 / (\text{м}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot \text{Па})$
Полиуретановая плёнка марки PlatilonU, толщина $\delta = 45$ мкм	$5,404 \cdot 10^{-13}$	$1,038 \cdot 10^{-1}$
Полиуретановая плёнка марки SoltaneF/B4, толщина $\delta = 90$ мкм	$4,136 \cdot 10^{-13}$	$3,970 \cdot 10^{-2}$

Таблица 2. Значения газопроницаемости комбинированных полимерных материалов

Номер образца	Коэффициент газопроницаемости, ζ , $\text{см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па})$	Скорость газопроницаемости, v , $\text{см}^3 / (\text{м}^2 \cdot 24 \text{ч} \cdot \text{Па})$
1	-	>100
2	-	>100
3	-	>100
4	$1,976 \cdot 10^{-13}$	$5,887 \cdot 10^{-3}$

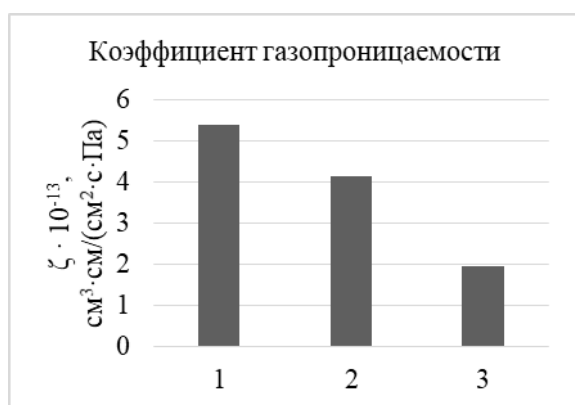


Рис. 4. Диаграмма изменения коэффициента газопроницаемости в зависимости от состава: 1 – ПУП, $\delta = 45$ мкм; 2 – ПУП, $\delta = 90$ мкм.

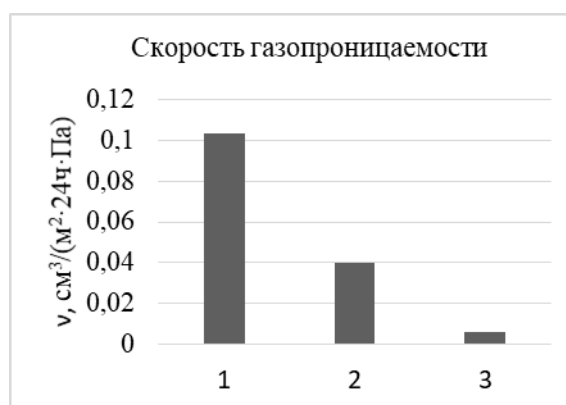


Рис. 5. Диаграмма изменения скорости газопроницаемости в зависимости от состава: 3 – композиционный материал, образец 4.

Из диаграммы (рисунок 4) следует, что значения коэффициента газопроницаемости полиуретановых плёнок существенно зависят от толщины плёнки. Полиуретановые плёнки толщиной 90 мкм имеют более низкие значения коэффициента газопроницаемости, что определило целесообразность их применения в комбинированных материалах. Результаты исследований

комбинированной структуры материала показали, что применение трёхслойной структуры материала, состоящей из полиуретановой плёнки сверху и снизу, толщиной 90 мкм и внутреннего слоя из высокомолекулярной арамидной ткани, позволило уменьшить значения коэффициента газопроницаемости примерно на 52 % по сравнению с неармированной плёнкой. В то же время скорость

газопроницаемости также ниже у трехслойной конструкции образца 4 (на 85 %) по сравнению с образцами 1 и 2 (рисунок 5).

Заключение

Таким образом, исследование газопроницаемости полиуретановых плёнок показало, что толщина плёнок существенно влияет на величину коэффициента газопроницаемости и скорости газопроницаемости. На основании результатов исследований следует, что полиуретановые плёнки толщиной 90 мкм являются наиболее приемлемыми для создания на их основе комбинированных материалов для авиакосмической техники.

Показано, что применение двухслойной конструкции, состоящей из полиуретановой плёнки и высокомодульной арамидной плёнки, не обеспечивает нужных значений коэффициента газопроницаемости и скорости газопроницаемости из-за недостаточного количества плёнки для проникновения в арамидную ткань и заполнения в ней пустот.

Применение трёхслойной структуры комбинированного материала, состоящей из полиуретановой плёнки сверху и снизу оптимальной толщины и высокомодульной арамидной ткани

позволило получить нужные значения коэффициента газопроницаемости и скорости газопроницаемости, обеспечивающие необходимые газодержащие свойства по отношению к газообразному гелию. Такие материалы могут быть рекомендованы для применения их в авиакосмической технике.

Список литературы

1. Ямпольский Ю.П. Газопроницаемость полимеров. // Большая российская энциклопедия. Электронная версия (2016); <https://old.bigenc.ru/chemistry/text/2340015>. Дата обращения: 21.03.2023.
2. Иваненко Т. А., Каракашьян З.З. Комбинируем свойства полимерных плёнок // Пластик. – 2007. – № 6. – С. 73-79.
3. Таланов А. В. Все о воздушных шарах, Москва, изд-во «Астрель», 2002. – 269 с.
4. Кольцов Н.И., Ефимов В.А. Полиуретаны: свойства // Полиуретановые технологии. – 2005. – № 2. – С. 9-12.
5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы, СПб.: Профессия, 2006. – 624 с.
6. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов, М.: Химия, 1974. – 272 с.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

РХТУ им. Д.И. Менделеева

ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXVII

№ 6 (268)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9