

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 10

Москва
2016

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 XXX,
У78 № 10 (179). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 110 с.

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

Материалы сборника были представлены для широкого обсуждения на XI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2016», XXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», 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

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2016

Содержание

Химическая технология полимерных материалов

В. С. Анпилогова, Т. П. Кравченко, Ней Зо Лин, В. А. Никонов	
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА С НАНОДОБАВКАМИ	8
К.С. Бабина, А.И. Сакина, Е.С. Свиридова, Н.К. Калинина, В.С. Осипчик	
СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА ЭПОКСИ-ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ	11
Ю.А. Баторова, Т.Э. Горбатова, Т.А. Гребенева, В.А. Дятлов	
СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЭФИРОВ 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОНОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МИЦЕЛЛЯРНОГО ТИПА	14
М.А. Ванцян, А.И.Кочетков, Т.В.Степанова, Д.В. Мозгрин	
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ	17
О. С. Глотова, Р. В. Родионова	
НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	20
А.В. Гришин, Д.В. Трофимов, Н.Ф. Майникова, Ю.А. Шабалтас, О.И. Кладовщикова, К.С. Пиминова, Т.П. Кравченко	
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ	22
Н. С. Диканова, А. А. Аскадский, Т. П. Кравченко, В. М. Кропачев	
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА	25
Н. В. Жиронкина, Г. А. Павлова, В. А. Костенко, И. Ю. Горбунова	
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИЭФИРИМИДА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО	28
А. С. Кассин, Н. Н. Тихонов, А. Н. Пачина	
ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА	31

С. А. Ключников, А. И. Кочетков, М. Р. Морозова

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ 34

Н. В. Костромина, Нгуен Ван Нган, В.С. Осипчик

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОНАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 37

Н. В. Костромина, С.А. Сербин, Викт. А. Сабинин, Вяч. А. Сабинин

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ РЕЗИНОНАПОЛНЕННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ 40

В.С. Кох-Татаренко, С. С. Никулин, Н. П. Жуков, А.И. Кочетков

МЕТОД И ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ 43

В.С. Кох-Татаренко, Н.Ф. Майникова, О.И. Кладовщикова, К.С. Пиминова, Ю.А. Шабалтас, Т.П. Кравченко

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ АРМИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА 46

Д. В. Крамарев, В. Г. Азаров, Н. М. Чалая, В. С. Осипчик

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ 49

К.В. Краснов, Н.М. Чалая, В.С. Осипчик, А.А. Редькина

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ АНТИПИРЕНОМ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ 51

А. Н. Кусков, С. А. Громов, П. П. Куликов, М. И. Штильман

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ АГЕНТОВ 53

К.М. Мараховский, В.С. Осипчик, Г.А. Водовозов, С.Н. Папина

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПОВЫШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 56

Э. А. Мусаев, М. А. Шерышев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ЛИСТОВОЙ ЗАГОТОВКИ 59

Л. Х. Нгуен, В. А. Никонов, Ю. В. Олихова

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ 61

М.М. Осипов, Д.Ю. Шитов, В.С. Анпилогова, Т.П. Кравченко

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРМИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА 64

А. В. Павлов, М. Ю. Квасников, Н. О. Баранов, А. Д. Зеленская

ПОДГОТОВКА СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЦИНК-ПОЛИМЕРНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ 67

Д. В. Панфилова, И. М. Трушкина, Е. А. Заборин

ГИБРИДНЫЕ СИЛОКСАН-ФОСФАЗЕНЫ 70

А. Н. Пачина, Н. Н. Тихонов, А. С. Кассин

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОБЕНТОНИТА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА 73

А. В. Пожарицкая, М.А. Шлёнова, В.И. Чурбакова, Т.М. Ракова, М.Ю. Квасников

КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЭПОКСИАМИННОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ 76

А. Ю. Порицкая, Ю. С. Сотникова, Т. С. Демина, В.В. Киреев

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ОЛИГО(L,L- L,D-ЛАКТИДАМИ) И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ 79

Т. М. Ражева, И. А. Никовский, А. С. Тупиков

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСА-П-АЦЕТОФЕНОКСИ-ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА И В-ДИКЕТОНА НА ЕГО ОСНОВЕ 82

И. А. Сарычев, С.Н. Филатов, В. В. Воробьева, А. В. Комагоркина

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОАМИНОСИЛОКСАНЫ 85

А. А. Силаева, А. И. Лукьянскова, А. В. Макаров, Д.А. Пелясова, М.Ю. Квасников

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МЕТАЛЛПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА КАТОДЕ 88

А.Е. Сорокин, А.В. Наумкин, Л.Ф. Клабукова, А.П. Краснов

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНТРЕЛА ПРИ ТРЕНИИ О
ПОЛИАРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ** 91

Ю.С.Сотникова, Е.Н. Субчева

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГУАРА, НАПОЛНЕННЫЕ
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ** 94

Е.О. Точилкина, М.Ю. Квасников, В.С. Точилкина

**ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФТОРОПЛАСТОВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ** 97

М. А. Хавпачев, Т. А. Аكوпова, В. В. Киреев

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХИТОЗАНА АЛЛИЛЬНЫМИ
ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ** 100

О. С. Хуказова, П. А. Юдаев, А. С. Тупиков, С. Н. Филатов

СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ 103

А. И. Чернышева, Т. А. Мартынова, А. С. Есин, М. В. Горлов

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА
ПОЛИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ** 106

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678.5.046

В. С. Анпилогова*, Т. П. Кравченко, Ней Зо Лин, В. А. Никонов

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: sharpbrush@mail.ru

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА С НАНОДОБАВКАМИ

В работе рассмотрены реологические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилена высокой плотности. Показаны преимущества введения углеродных нанотрубок и Лапроксида в качестве модификатора полиэтилена высокой плотности при регулировании реологических свойств.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, нанотрубки, модификаторы, реология, вязкость.

В последнее время повышенный интерес у исследователей вызывает возможность регулирования свойств термопластов нанонаполнителями различной природы и строения. Свойства композиционных материалов (КМ) на основе полиэтиленовых матриц, наполненных углеродными наночастицами, рассмотрены в литературе недостаточно полно [1, 2].

Задачей данной работы являлось рассмотрение реологических свойств полиолефинов с нанодобавками и подбор оптимальных параметров переработки данных материалов с улучшенными реологическими характеристиками.

В последнее время как наполнитель часто используются углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой полые трубки, состоящие из свернутых слоев углерода. Они считаются идеальным армирующим материалом для полимеров, но для промышленного производства технология еще не готова. Для обеспечения равномерности распределения трубок в полимерной матрице необходимо подобрать модификаторы, предотвращающие образование агломератов. Многообразие углеродных нанотрубок, широкий диапазон их свойств и почти неограниченные возможности модифицирования, позволяют говорить о них как об основе нового поколения материалов.

Углеродные нанотрубки в полимерных матрицах оказывают большое влияние в основном на электропроводность, вязкость при сдвиге и другие физико-механические свойства, являясь гибридами наполнителей и добавок наноразмеров, давая возможность получения «интеллектуальных» материалов [3].

Нами исследованы композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и углеродных нанотрубок, полученных пиролизом метана на кобальт-молибденовом катализаторе по методике [4]. Применяли два типа нанотрубок (таблица 1).

Таблица 1. Сравнительная таблица УНТ с различным содержанием катализатора.

Наименование показателя	УНТ-1	УНТ-2
Содержание MgO (остальное CoMo), мас. %	95	99,5
Удельная поверхность, м ² /г	277	1308
Удельное сопротивление, Ом·см	0,06	0,04
Насыпной вес, г/см ³	0,25	0,17
Зольность, %	<5	<5

Особенности технологии получения термопластичных полимерных композитов связано с трудностью равномерного распределения и диспергирования нанотрубок по всему объему матрицы [5-7].

В работе исследован полиэтилен трубной марки ПЭ 273-83, который находит широкое применение: из него изготавливают напорные трубы как питьевого, так и хозяйственного водоснабжения, канализационные и газовые трубы, а также переходники и фитинги.

Оценивались реологические свойства полиэтилена с нанодобавками, а именно показатель текучести расплава (ПТР) по ГОСТ [8] и вязкость (η) по методике [9]. Как известно, вязкость расплавов, а также температура текучести (T_t) полимеров существенно зависят от концентрации наполнителя и формы его частиц. При этом если в расплаве формируется структура, образованная частицами наполнителя, то реологические свойства определяются в значительной мере этой структурой. Собственные реологические свойства полимерной среды также играют первостепенную роль и по-разному сказываются на реологическом поведении наполненной различными наполнителями системе [10].

Для улучшения распределения малых количеств нанотрубок по всему объему полимерной матрицы были использованы модификаторы, а также различные приёмы введения ингредиентов. В качестве модификатора, применяли Лапроксид 301Г - моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола. Лапроксиды использовались для улучшения совместимости полиолефинов с нанодобавками, а

также для их более равномерного распределения в матрице.

Также для улучшения совместимости неполярного ПЭ и малых количеств нанотрубок при получении композиции применяли метод ультразвукового воздействия. Известно, что ультразвуковые колебания обеспечивают сверхтонкое диспергирование, способствуя увеличению межфазной поверхности реагирующих веществ.

Смешение компонентов происходило в расплаве цилиндра двухшнекового экструдера при температуре $170-210 \pm 5^\circ\text{C}$. Экструдат выходил в виде стренг, которые резались на гранулы 4-5 мм в роторной ножевой дробилке.

Варьируя содержание нанотрубок от 0,05 до 0,2 мас.%, можно проследить изменение значения ПТР и найти оптимальную концентрацию нанодобавки в композиционном материале при температуре переработки композиции, а именно 190°C (рис. 1).

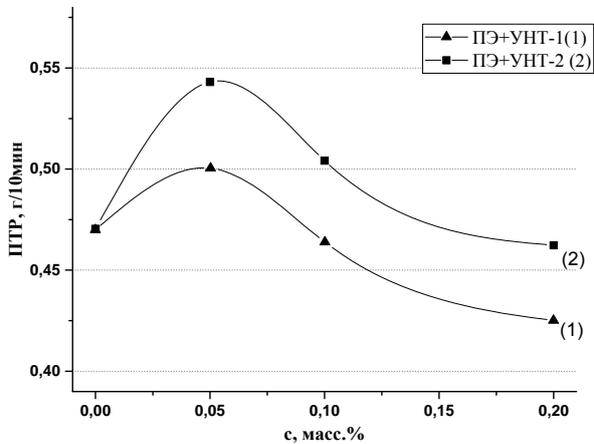


Рис.1. Зависимость ПТР композиционного материала от концентрации нанотрубок

Как видно из графика (рис. 1), более высокие показатели ПТР наблюдаются при концентрации УНТ-1 0,05мас.%. Аналогичный эффект наблюдается при введении в ПЭ нанотрубок УНТ-2: заметное увеличение ПТР происходит при концентрации 0,05мас.% в композиционном материале. Данная композиция использована для дальнейшего исследования реологических свойств разрабатываемых композитов.

Ниже приведен график зависимости ПТР от температуры для композиционного материала с УНТ-1 и УНТ-2 с концентрацией 0,05мас.% (рис. 2.).

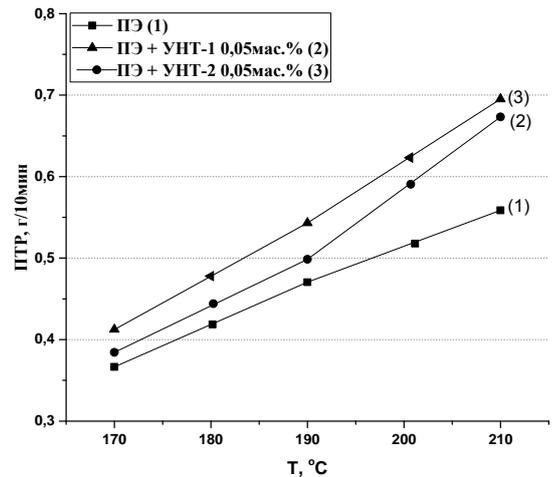


Рис. 2. Зависимость ПТР композиционного материала от температуры при введении нанотрубок (концентрация 0,05 мас.%)

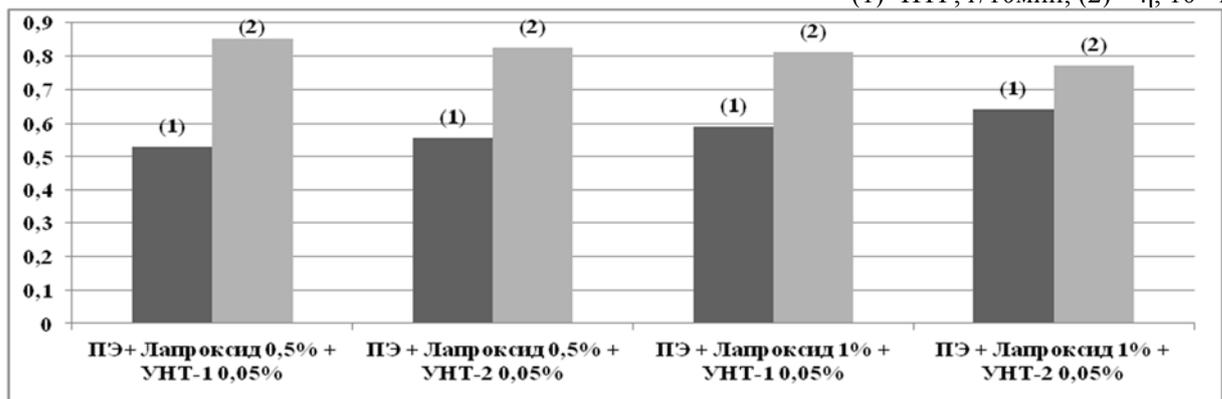
Большая текучесть расплава КМ, как это видно из рисунка 2, наблюдается при содержании УНТ-2 во всем интервале изученных температур. Возможно, это связано с большей удельной поверхностью УНТ-2 по сравнению с УНТ-1. В связи с этим дальнейшие исследования проводились при введении в ПЭВП нанотрубок УНТ-2.

Известно, что совместимость полимерной матрицы и наполнителя можно увеличить введением добавок – модификаторов, в частности Лапроксида. Результаты ПТР и вязкости композитов с различным содержанием Лапроксида приведены на диаграмме 1.

Из диаграммы видно, что показатели ПТР выше, а вязкости ниже у композиций, содержащих Лапроксид с концентрацией 1мас.%.

Таким образом, показано, что композиционный материал состава ПЭ 273 + Лапроксид (1мас.%) + УНТ (0,05мас.%) с более высокой удельной поверхностью ($1308 \text{ м}^2/\text{г}$) имеет лучшие реологические показатели по сравнению с другими композициями.

Диаграмма 1. Свойства наноуполненного ПЭ с различным содержанием модификатора при $T=190^\circ\text{C}$ (1)- ПТР, г/10мин; (2) – η , 10^{-2} кПа·с



Анпилогова Валерия Сергеевна, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., в.н.с. кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Ней Зо Лин, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Никонов Владислав Алексеевич, студент 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. СПб.: Профессия. – 2008. – 560с.
2. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. - М.: Техносфера, 2011. – 688 с.
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. - М.: Логос, 2006. – 235 с.
4. Раков Э.Г., Гришин Д.А., Гаврилов Ю.В. и др. Морфология пиролитических углеродных нанотрубок с малым числом слоев // Ж. физ. химии. – 2004. Т. 77. – № 12. – С. 2204-2209.
5. Ковальчук А.А., Щеголихин А.Н., Дубникова И.Л. Нанокompозиты: полипропилен/ многостенные нанотрубы // Пластические массы. – 2008. – №5. – С. 27-29.
6. Ханнинг Р., Хилл А. Наноструктурные материалы. - М.: Техносфера, 2009. – 488 с.
7. Старостин В.В. Материалы и методы нанотехнологий: учебное пособие. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 432 с.
8. ГОСТ 11645-73 – Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.
9. Акутин М.С., Тихонов Н.Н. Лабораторные работы по реологии полимеров : лаб. практикум. – М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1983. – С. 13-14.
10. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология. Концепции, методы, приложения. – М.: Профессия, 2007. – 560 с.

*Anpilogova Valerya Sergeevna**, *Kravchenko Tatyana Petrovna.*, *Ney Zo Lin*, *Nikonov Vladislav Alekseevich*

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

* e-mail: sharpbrush@mail.ru

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE WITH NANO-ADDITIVES

Abstract

In the paper the rheological properties of nanocomposites based on high density polyethylene are studied. Advantages of introduction of carbon nanotubes and Laproksid as modifiers in polyethylene of high density are shown.

Key words: polyethylene, nanotubes, modifiers, rheology, viscosity.

УДК 668.1

К.С. Бабина, А.И. Сакина, Е.С. Свиридова, Н.К. Калинина*, В.С. Осипчик

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: kalininaNK@yandex.ru

СПОСОБЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА ЭПОКСИ-ХЛОРСУЛЬФИРОВАННЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В результате работы были получены эпокси-хлорсульфированные композиции с повышенным содержанием эпоксидного олигомера. Было оценено влияние поверхностно-активных веществ на технологические свойства композиций и эксплуатационные характеристики пленок на основе этих композиций.

Ключевые слова: хлорсульфированный полиэтилен, эпоксидные олигомеры, отверждение, модификаторы, смеси полимеров.

Получение новых полимерных материалов на основе смесей полимеров является эффективным и экономически выгодным способом, так как открывает широкие возможности придания материалам требуемых свойств [1]. В более ранних работах авторами была показана целесообразность совмещения в одном материале хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) и эпоксидных олигомеров. В частности, было установлено, что ХСПЭ образует стабильные смеси с эпоксидными олигомерами, причем оптимальным соотношением с точки зрения технологических и эксплуатационных свойств совместно отверждающихся композиций является соотношение 100:15 (ХСПЭ:ЭД-20) [2]. Введение ЭД-20 в композиции на основе ХСПЭ дает возможность существенно улучшить физико-механические характеристики материалов, их адгезию к разнообразным субстратам, повысить стойкость к воздействию УФ-излучения, водостойкость. Все эти факторы позволяют использовать полученные полимерные материалы в качестве защитных антикоррозионных и гидроизоляционных покрытий для различных поверхностей и конструкций.

Однако, как большинство полимеров, ХСПЭ и ЭД-20 не образуют гомогенных структур, в процессе их совместного отверждения на определенном этапе возникает разделение системы на две отдельные фазы. Этот эффект становится решающим для свойств смесевых материалов при содержании ЭД-20 более 15 м.ч. на 100 м.ч. ХСПЭ [2]. При этом в первую очередь заметно снижается жизнеспособность, а соответственно, и технологические свойства композиций. Кроме того, происходит резкое падение физико-механических свойств получаемых пленок.

Обозначенную проблему было предложено решить с помощью введения в композиции поверхностно-активных веществ, в качестве которых были использованы следующие соединения: Олеокс-5, Катамин и Disperbyk 168. В их составе содержатся гидроксильные и карбонильные группы, которые могут вступать во взаимодействие с ХСПЭ в

присутствии аминогрупп отвердителей. Образующиеся химические связи с ХСПЭ, они создают стерические затруднения для ассоциации его макромолекул и таким образом улучшают дисперсность системы.

В ранее проведенных и опубликованных работах был описан процесс выбора отвердителей для эпокси-хлорсульфированных композиций [2]. В данной работе были использованы следующие отвердители: ЭТАЛ-45 (на основе ароматических и третичных аминов), АМЕО (аминосилановый), АФ-2 (аминофенольный).

В процессе приготовления композиций в толуольный раствор ХСПЭ и эпоксидного олигомера ЭД-20 выбранные ПАВ добавляли в количестве 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ХСПЭ. После этого в системы вводили отвердитель.

Благодаря использованию ПАВ удалось повысить жизнеспособность отверждающихся композиций с содержанием ЭД-20 более 20 масс. частей до приемлемого с точки зрения технологических свойств уровня (не менее полутора часов).

С целью установления механизма действия ПАВ в процессе отверждения исследуемых композиций была проведена оценка равновесного набухания полученных пленок в толуоле. Результаты представлены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что в системе, содержащей ЭТАЛ-45 и Катамин, степень набухания снижается по сравнению с немодифицированной композицией. Возможно, Катамин участвует в процессе отверждения эпокси-хлорсульфированных композиций. Такое предположение может быть подтверждено данными о физико-механических свойствах пленок (таблица 2). По-видимому, на взаимодействие с функциональными группами модификаторов расходует некоторое количество сульфохлоридных групп ХСПЭ и они не способны вступать во взаимодействие с отвердителем. Существенное возрастание прочности при использовании Катамина связано, по-видимому, с наличием в нем аминогрупп, которые участвуют в отверждении композиции.

Таблица 1. Набухание в толуоле образцов пленок на основе композиций ХСПЭ:ЭД-20:модификатор

Состав композиции	Равновесная степень набухания, %	
	с модификатором (ПАВ)	без модификатора
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Олеокс-5	Время набухания 30 минут и образование далее бесструктурного осадка	750
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Катамин	500	
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Disperbyk 168	время набухания 15 минут и образование далее бесструктурного осадка	
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Олеокс-5	1533	800
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Катамин	время набухания 30 минут и образование далее бесструктурного осадка	
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Disperbyk 168	время набухания 15 минут и образование далее бесструктурного осадка	
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Олеокс-5	700	-
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Disperbyk 168	600	

Таблица 2. Прочность и относительное удлинение образцов пленок состава ХСПЭ:ЭД-20:модификатор (ПАВ)

Состав композиции	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Олеокс-5	0,5	650
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Катамин	1,5	350
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Disperbyk 168	0,5	700
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Олеокс-5	0,9	1250
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Катамин	0,7	1350
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Disperbyk 168	1,1	1200
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Олеокс-5	0,5	250
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Disperbyk 168	0,8	350

При использовании отвердителя АМЕО введение модификатора практически не влияет на прочностные характеристики пленок. Исключение составляет снова лишь Катамин (в этом случае наблюдается снижение прочности примерно на 30%).

При использовании АФ-2, как видно, введение модификаторов Олеокс-5 и Disperbyk 168 заметно снижает прочность пленок, тем не менее, применение этих модификаторов целесообразно, т.к. увеличивается жизнеспособность композиции (без использования модификатора, не удастся ввести 20 масс. частей ЭД-20).

Так как разрабатываемые эпокси-хлорсульфированные композиции предполагается использовать для производства защитных покрытий, важно оценить их стойкость в различных средах. Хлорсульфированный полиэтилен обладает очень высокой химической стойкостью. Важно оценить влияние других компонентов системы на химическую стойкость полученных пленок. В данной работе оценивали стойкость пленок в

агрессивных средах (H_2SO_4 конц., 40% NaOH). Результаты исследований представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, введение модификаторов в пленки ХСПЭ оказывает различное влияние на их стойкость к агрессивным средам в зависимости от применяемого отвердителя. Химическая стойкость полимерных материалов связана с их инертностью по отношению к различным реагентам. Если в готовой пленке присутствуют непрореагировавшие функциональные группы, то химическая стойкость ее снижается. Поэтому, по-видимому, требуется дополнительный расчет стехиометрического количества вводимого модификатора.

Таким образом, в результате работы было показано, что для получения эпокси-хлорсульфированных композиций с увеличенным количеством ЭД-20 (от 20 м.ч. на 100 м.ч. ХСПЭ), целесообразно использовать поверхностно-активные вещества. Это позволяет повысить жизнеспособность композиции и достигнуть лучшей дисперсности компонентов в ней.

Таблица 3. Стойкость образцов пленок состава ХСПЭ:ЭД-20:модификатор в агрессивных средах

Состав композиции	Изменение массы образца (привеса* или потери), %	
	В конц. H ₂ SO ₄	В 40% NaOH
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Олеокс-5	0,46	0,46*
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Катамин	7,35	1,03*
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 30% ЭТАЛ-45 + 1% Disperbyk 168	2,01	0,71*
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Олеокс-5	1,06	0,83*
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Катамин	0,85	0,56*
ХСПЭ + 25% ЭД-20 + 15% АМЕО + 1% Disperbyk 168	0	1,20*
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Олеокс-5	0,55*	1,19*
ХСПЭ + 20% ЭД-20 + 10% АФ-2 + 1% Disperbyk 168	0,74	1,66*

Бабина Кристина Сергеевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сакина Александра Ивановна, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Свиридова Екатерина Сергеевна, студент 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Калинина Нина Константиновна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Гумаров А.Х., Гарипов Р.М., Стоянов О.В. Модификация покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена эпоксидными олигомерами // Вестник Казанского технологического университета – 2011. – № 11. – С. 138-140.
2. А.И. Сакина, К.С. Бабина, Н.К. Калинина, В.С. Осипчик Получение полимерных связующих на основе хлорсульфированного полиэтилена и эпоксидных олигомеров // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. XXIX – №. 10. – С. 56-58.

Babina Kristina Sergeevna, Sakina Aleksandra Ivanovna, Sviridova Ekaterina Sergeevna, Kalinina Nina Konstantinovna, Osipchic Vladimir Semenovich*

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

* e-mail: kalininaNK@yandex.ru

WAYS OF REGULATING THE COMPOSITION OF THE EPOXY BINDER CHLORSULFUROL

Abstract

The resulting works were obtained compositions with a high content of epoxy resin. It was evaluated the influence of surfactants on the technological properties of the compositions and performance characteristics of the films based on this compositions.

Key words: chlorosulfonated polyethylene, epoxy resins, curing, modifiers, blends of polymers.

УДК 541.64:547.39

Ю.А. Баторова^{1*}, Т.Э. Горбатова¹, Т.А. Гребенева², В.А. Дятлов¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов,

105005, Россия, Москва, ул. Радио, д.17

*e-mail: batorova22@gmail.com

СИНТЕЗ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЭФИРОВ 2-ЦИАНАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ – МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОНОСИТЕЛЕЙ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ МИЦЕЛЛЯРНОГО ТИПА

Получены новые поверхностно-активные мономеры цианакрилового типа. Вакуумным пиролизом синтезирована 2-цианакриловая кислота - ключевой интермедиат в синтезе, из которой взаимодействием с оксалилхлоридом получен 2-цианоакрилоилхлорид. Проведено предварительное исследование условий ацилирования моностеарилсорбитана, 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диола, гексадецилполиэтиленгликоля хлорангидридом 2-цианакриловой кислоты. Химическое строение исходных и полученных соединений подтверждено спектральными методами, включая ЯМР ¹³C и ¹H спектроскопию.

Ключевые слова: полимерные везикулы, поли-2-цианакрилаты, 2-цианакриловая кислота, 2-цианоакрилоилхлорид, нанокорпускулярные носители лекарственных средств, целевой транспорт генного материала, поверхностно-активные эфиры 2-цианакриловой кислоты.

Липосомы и наносомы мицеллярного типа, имеющие жидкую стенку, относят к наиболее эффективным нанокорпускулярным носителям лекарственных средств. Они способны сливаться с мембраной клетки и доставлять лекарственное вещество внутрь, минуя стадию биоразложения лизосомальными ферментами. Это позволяет использовать их для доставки лабильных веществ, к которым относятся ДНК и пептиды. Липосомы и полимеросомы мицеллярного типа рассматривают как «универсальную многофункциональную наномедицинскую платформу» для целевой доставки лекарств в генной терапии и химиотерапии опухолей. Однако все наносомы с жидкой стенкой обладают весьма существенным недостатком. Они обмениваются содержимым друг с другом и с окружающей их тканевой жидкостью, что делает невозможным их использование для доставки лекарств внутри живого организма. Замедлить межмицеллярный обмен можно частичной химической сшивкой стенки. Одним из наиболее удобных сшивающих агентов являются 2-цианакрилаты. Это обусловлено их способностью к анионной полимеризации под влиянием слабых нуклеофилов, к которым относятся белки, амины, и следы воды. Такие мономеры не требуют радикального инициирования, которое приводит к деструкции содержимого наносом, а образующиеся поли-2-цианакрилаты способны к биодegradации.

Целью работы явился синтез поверхностно-активных эфиров 2-цианакриловой кислоты, используемых в качестве мономеров, для получения

полицианакрилатных нанокapsул малого диаметра - мицеллярных носителей ДНК для генной терапии.

Синтезированы поверхностно-активные эфиры (ПАВ) трех типов, отличающиеся архитектурой гидрофильно-гидрофобных молекул (рис. 1).

Первый тип содержит один жирный гидрофобный радикал и одну активную цианакрилатную группировку, способную к анионной полимеризации, связанную ковалентно с гидрофильной частью молекулы. Для его синтеза использовали неионогенное ПАВ - гексадециловый эфир полиэтиленгликоля со средней степенью полимеризации n=10 «Brij C10».

Второй тип получен на основе трехатомного жирного спирта - моносorbitанстеарата «Span 60». Он содержит три сшивающих цианакрилатных группировки в гидрофильной части молекулы и один гидрофобный радикал.

Третий тип, полученный с использованием двухатомного непредельного спирта – 2,4,7,9-тетраметил-5-децин-4,7-диола, имеет два коротких гидрофобных радикала и два типа непредельных группировок, способных к полимеризации по разным механизмам. Два цианакрилатных заместителя и тройная связь содержатся в гидрофильной части молекулы. Цианакрилатные группировки способны сшивать молекулы за счет полимеризации по анионному механизму под действием воды и следов нуклеофилов. Тройная связь полимеризуется в условиях фотоиницирования. Это обеспечивает дополнительные возможности для функционализации полимера стенки капсул.

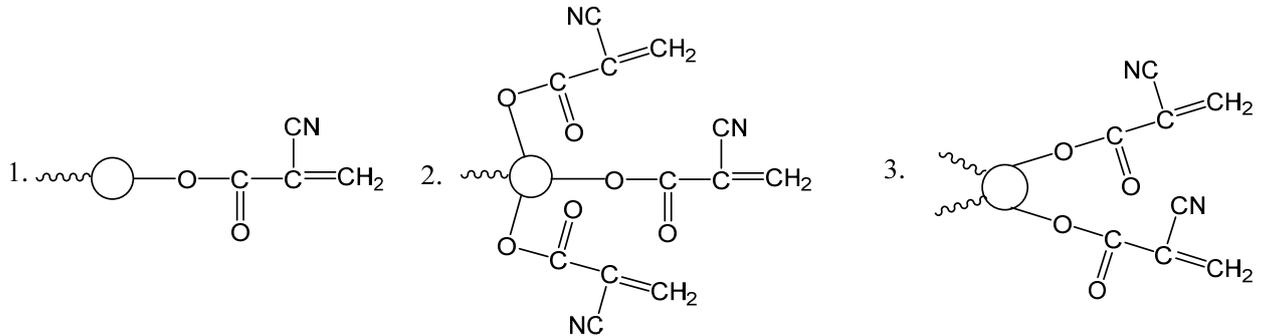


Рис. 1. Поверхностно-активные эфиры. 1. Brij C10. 2. Span 60. 3. 2,4,7,9-тетраметил-5-децил-4,7-диол

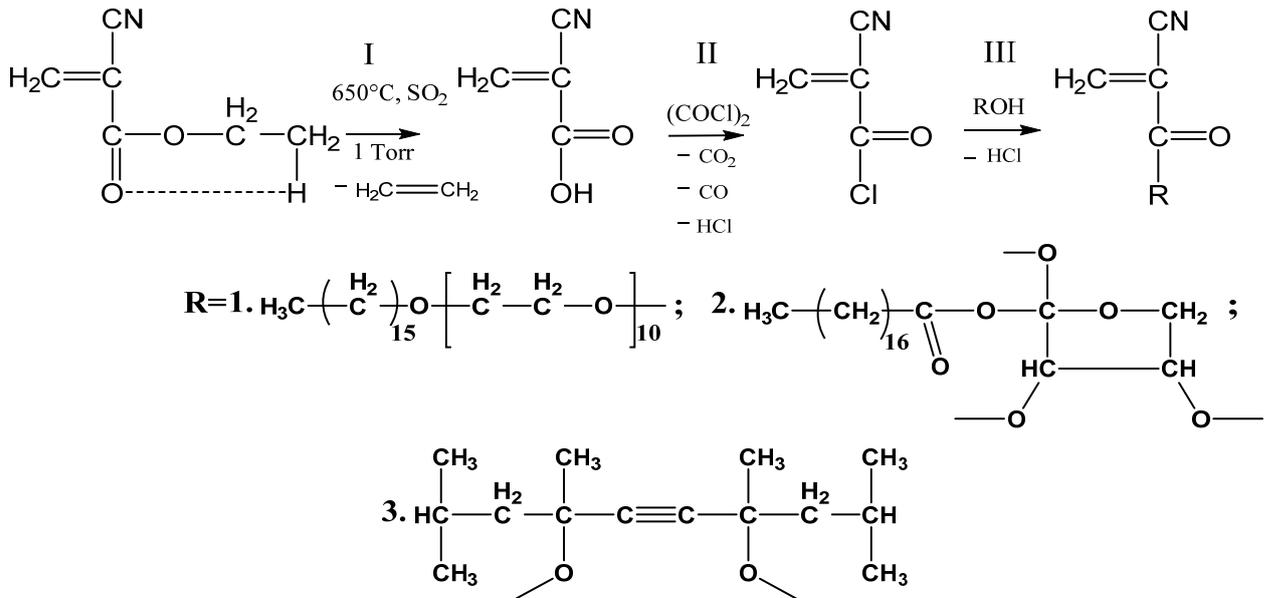


Схема 1. Синтез поверхностно-активных эфиров 2-цианакриловой кислоты

На первой стадии синтеза вакуумным пиролизом этил-2-цианакрилата синтезировали 2-цианакриловую кислоту (схема 1 реакция 1). Пиролиз протекает при температуре 620°C и остаточном давлении $P < 1$ Торр. в токе SO_2 на каталитической поверхности кварца по механизму термического β -распада с количественным образованием кислоты и этилена. Затем оксалилхлоридным методом синтезировали 2-цианоакрилоилхлорид (схема 1 реакция 2). Степень превращения контролировали ЯМР ^1H спектроскопией. Все газообразные побочные продукты легко удаляются из сферы реакции, что позволяет продолжать реакцию этерификации поверхностно-активных спиртов без промежуточного выделения хлорангидрида (схема 1 реакция 3).

Полученные эфиры исследовали методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. На спектрах эфиров (рис. 2-4) имеются два характерных синглетных сигнала протонов при двойной связи 2-цианакрилатного заместителя в области 6.5-7.5 мд. Соединение 3 имеет тройную связь и два асимметрических центра. Оно представляет собой рацемическую смесь (\pm) мезо изомера, поэтому на спектре имеется двойной набор сигналов протонов 2-цианакрилатного заместителя, относящихся к обоим изомерам в смеси.

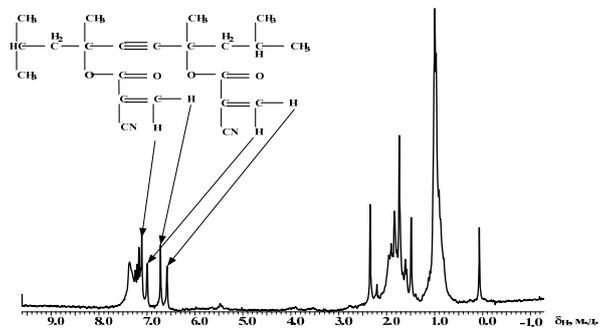


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H эфира 2-цианакриловой кислоты, синтезированного из 2,4,7,9-тетраметил-5-децил-4,7-диола

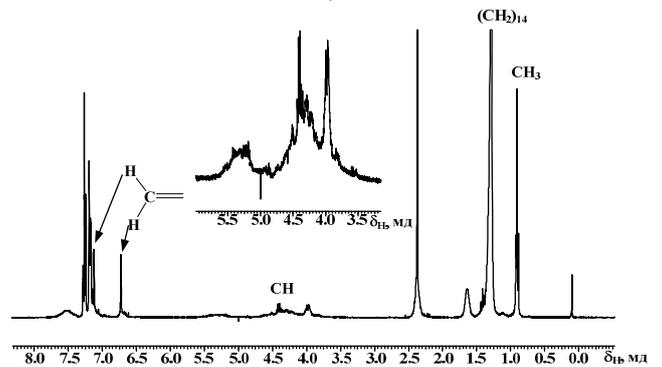


Рис. 3. Спектр ЯМР ^1H эфира, синтезированного из Span 60

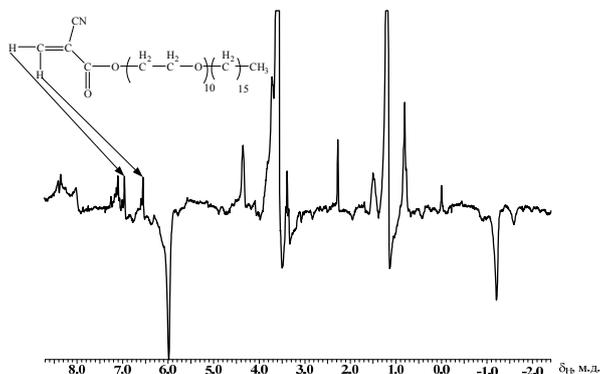


Рис. 4. Спектр ЯМР ^1H эфира, синтезированного из Brij C10

Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы новые поверхностно-активные мономеры, содержащие способную к анионной полимеризации 2-цианакрилатную группировку. Строение полученных соединений изучено с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии.

Баторова Юлия Александровна, студентка 4 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Горбатова Татьяна Эдуардовна, аспирантка кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Гребенева Татьяна Анатольевна, к.х.н., зав. сектором, ВИАМ, Россия, Москва.

Дятлов Валерий Александрович, д.х.н., профессор кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Demina T. S. The study of the interaction between chitosan and 2, 2-bis (hydroxymethyl) propionic acid during solid-phase synthesis // Polymer Science Series B. – 2011. Vol. 53. №. 5-6. – P. 358-370.
2. Dyatlov V.A., Katz G.A. Small diameter nanocapsules, process for their preparation and application thereof. Int. Application No PCT/IE 94/000001, Int. Publication No WO94/015590, 1994. – P.327.
3. Akopova T. A. A Novel Approach to Design Chitosan-Polyester Materials for Biomedical Applications // International Journal of Polymer Science. – 2012. – Vol. 2012. – P. 413-456.
4. Rustamov I. R. Polycyanoacrylate porous material for bone tissue substitution // Journal of Materials Chemistry B. – 2014.– Vol. 2. – №. 27. – P. 4310-4317.
5. Dyatlov V. A Synthesis of 2-cyanoacryloyl chloride and its interaction with O-and S-nucleophiles // Mendeleev Communications. – 2013. Vol. 23. №. 6. – P. 356-357.

Batorova Yulia Aleksandrovna^{1*}, *Gorbatova Tatiana Eduardovna*¹, *Grebeneva Tatiana Anatolievna*², *Dyatlov Valery Aleksandrovich*¹

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

²All-Russian scientific research institute of aviation materials, Moscow, Russia.

* batorova22@gmail.com

SYNTHESIS OF SURFACE-ACTIVE ESTERS OF 2-CYANOACRYLIC ACID - THE MONOMERS FOR PREPARATION OF MICELLA TYPE DRUG CARRIERS

Abstract

Three different types of novel surface active esters of 2-cyanoacrylic acid have been synthesized by interaction of 2-cyanoacryloylchloride with respective fatty alcohols namely with Brij C10, Spun 60 and 2,4,7,9-tetramethyl-5-decyne-4,7-diol. 2-cyanoacrylic acid has been used as the starting material. It was obtained by vacuum pyrolysis of ethyl-2-cyanoacrylate. The structure of the monomers obtained was studied by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Key words: polymeric vesicles, poly-2-cyanoacrylates, 2-cyanoacrylic acid, 2-cyanoacryloylchlorid, nano-corpusscular drug carriers, gene target drug delivery, surface-active esters of 2-cyanoacrylic acid.

УДК 541.6 : 544.023 : 546.56 : 537.5

М.А. Ванцян*, А.И.Кочетков, Т.В.Степанова, Д.В. Мозгрин

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31

* e-mail: mikhvan@yahoo.com

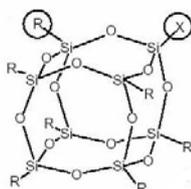
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛИМЕРА МЕТАЛЛАМИ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Методом магнетронного напыления проведена модификация металлами (вольфрамом и медью) традиционных пленок кремнийорганического полимера, содержащего в основной цепи специальные фрагменты (пространственные синтоны). Приводятся данные малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что на структуру металлопленки оказывают влияние режимы напыления, время воздействия, а также химическая природа металла.

Ключевые слова: кремнийорганические полимеры, магнетронное напыление, вольфрам, медь, поверхность, малоугловое рентгеновское рассеяние, атомно-силовая микроскопия

Плазменная модификация полимеров [1, 2] является универсальным подходом, позволяющим создавать структуры с принципиально новыми свойствами – механическими, магнитными, оптическими, антибактериальными др., что делает их перспективными в различных областях науки и техники – в радиоэлектронике, акустике, медицине. При этом обычно используют пленки таких полимеров, как полистирол, полиэтилен, политетрафторэтилен, акриловые полимеры [3, 4]; публикации по плазменной модификации пленок кремнийорганических полимеров металлами практически отсутствуют. Вместе с тем, кремнийорганические полимеры в силу ряда специфических свойств, таких, как повышенные термо- и огнестойкость, в ряде случаев биосовместимость, биodeградируемость, могут служить оптимальной полимерной основой для их плазменной модификации металлами [5-7], в частности методом магнетронного напыления.

В настоящем сообщении представлены предварительные результаты модификации металлами пленок кремнийорганического полимера, содержащего в основной цепи специальные фрагменты (пространственные синтоны) – полости объемом около $0,125 \text{ нм}^3$, которые могут влиять на зародышеобразование при росте металлодоменов в 3D-размерности. Используются традиционные пленки, полученные методом полива из раствора на стеклянную подложку смеси кремнийорганических олигомеров, включающей винилсодержащий полидиметилсилоксан, олигосилоксан, содержащий SiH-группы, с последующим их отверждением по реакции гидросилилирования [6], толщина пленок – порядка 20 мкм. Общий вид фрагмента показан ниже:



R- основная цепь полимера,
X- CH_3 -группа.

Для модификации таких пленок был выбран метод магнетронного напыления, как обеспечивающий низкую температуру полимерной подложки и высокую скорость формирования металлопленки. Применяли такие металлы, как вольфрам вследствие его твердости, тугоплавкости и медь, ввиду ее высокой электропроводности и доступности. Сочетание кремнийорганического полимера и данных металлов может привести к получению послойных структур полимер/металл с синергетическими свойствами, которые могут быть полезны при формировании материалов для радио- и оптоэлектроники, акустики.

Магнетронное напыление металлов проводили в импульсном и стационарном режимах, при этом время напыления составляло 1-5 мин и 1-10 импульсов для вольфрама и 1-15 мин и 1-100 импульсов в случае меди.

Для изучения свойств полученных структур применяли методы малоуглового рентгеновского рассеяния и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния исходной полимерной пленки практически не отличается от аналогичной кривой той же пленки после напыления вольфрама, независимо от времени воздействия (рис. 1), что может указывать на наличие гладкой и однородной поверхности. Широкий малоинтенсивный пик в области $S=0,6-1,1 \text{ \AA}^{-1}$ может быть полезен при рассмотрении упаковки полимерных цепей.

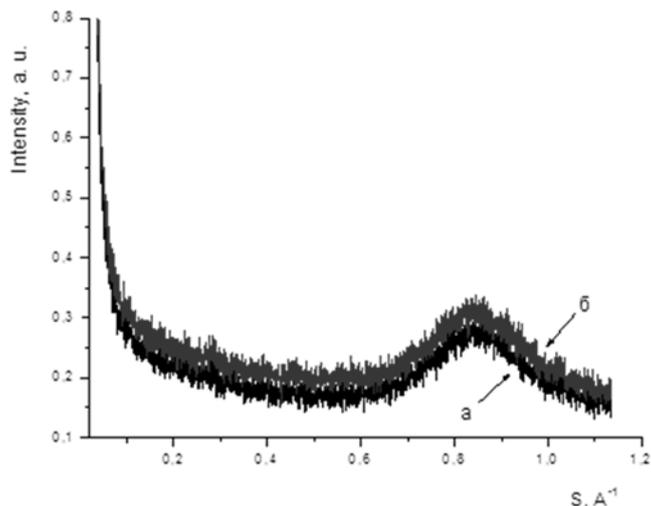


Рис. 1. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния: исходной полимерной пленки (а) и той же пленки после модификации вольфрамом (б)

Для пленок того же полимера, модифицированных медью, метод малоуглового рентгеновского рассеяния показал наличие одной или двух фракций сферических частиц (табл. 1).

Таблица 1. Свойства образцов, модифицированных медью

№ п/п	Время напыления	Объемная доля фракции частиц, %	Размеры частиц каждой фракции, нм	Шероховатость*, нм
1	- (исходная полимерная пленка)	-	-	3,01
2	2 имп	67	2,6	70,65
		33	11,8	
3	5 имп	90	23,4	51,49
		10	3,6	
4	100 имп	100	10	24,55
5	15 мин	76	2,5	96,31
		24	11,8	

*Рассчитана на основе АСМ-данных на участке 5*5 мкм.

Как видно из табл. 1, при увеличении времени напыления в импульсном режиме размеры частиц большей объемной доли повышаются, размеры частиц меньшей доли - снижаются. Дальнейшее увеличение времени воздействия в импульсном режиме приводит к образованию частиц одного размера (порядка 10 нм).

Методом АСМ установлено, что исходная полимерная пленка имеет зернистую структуру (размер зерна - 100-200 нм) (рис. 2а).

На поверхности полимерной пленки, модифицированной медью (время напыления 2 имп) наблюдаются борозды и извилины длиной до нескольких десятков микрон и толщиной 1-3 мкм, включающие извилины меньшей длины (1-2 мкм) и толщины (0,3-0,4 мкм) (рис. 2б).

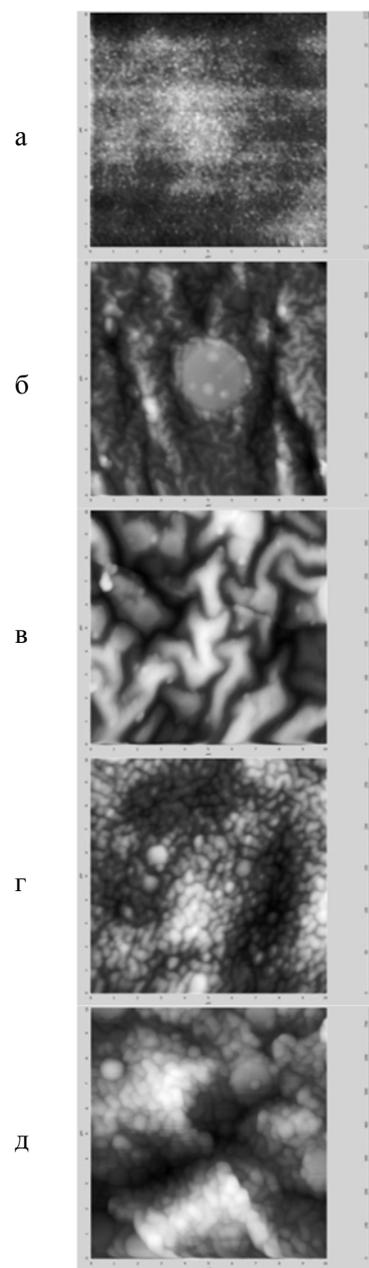


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности полимерной пленки, модифицированной медью (масштаб 10*10 мкм): а - исходная полимерная пленка, б - время напыления - 2 имп, в - 5 имп, г - 100 имп, д - 15 мин

Увеличение времени напыления до 5 имп приводит к образованию чешуек, близких по форме к прямоугольным, размером до 5 мкм, которые могут выстраиваться в цепочки длиной до нескольких десятков микрон. Чешуйки, в свою очередь, включают извилины длиной до 4-5 мкм и толщиной 1-2 мкм (рис. 2в).

При дальнейшем увеличении времени напыления до 100 имп на поверхности полимерной пленки формируется плотная «корка». Такой образец обладает зернистой структурой, зерна имеют продолговатую форму, размеры - 10-20 мкм. Данные зерна включают более мелкие (0,5-1,5 мкм) такой же формы (рис. 2г).

На поверхности образца, полученного в стационарном режиме наблюдаются четырехугольные чешуйки размером 5-10 мкм, которые также могут образовывать цепочки длиной до нескольких десятков микрон. Чешуйки включают зерна размером от 0,2 до 1 мкм (рис. 2д). Также установлено, что шероховатость поверхности образцов уменьшается с увеличением времени напыления в импульсном режиме, табл. 1.

Таким образом, структура образцов, модифицированных медью, зависит от времени и

режимов магнетронного напыления, в то время как для образцов, содержащих вольфрам во всех случаях наблюдается гладкая и однородная металлопленка. Можно предположить, что на структуру металlosлоя на одинаковой полимерной подложке в значительной степени оказывает влияние химическая природа металла.

Ванцян Михаил Артаваздович, к.х.н., главный специалист кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кочетков Александр Иванович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Степанова Татьяна Владимировна, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник НИЯУ «МИФИ», Россия, Москва.

Мозгрин Дмитрий Витальевич, к.ф.-м.н., доцент НИЯУ «МИФИ», Россия, Москва.

Литература

1. Vladimirov S.V., Ostrikov K. Self-Organization and Dynamics of Nanoparticles in Chemically Active Plasmas for Low-Temperature Deposition of Silicon and Carbon-Based Nanostructured Films // *Plasmas Polym.* — 2003. Vol. 8, N 2 — P. 135-152.
2. Кутепов А.М., Захаров А.Г. Максимов А.И., Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. — М.: Наука, 2004. — 496 с.
3. Bebin P., Prud'homme R. E. Comparative XPS Study of Copper, Nickel, and Aluminum Coatings on Polymer Surfaces // *Chem. Mater.* — 2003. Vol. 15. — P. 965 - 973.
4. Svorcik V., Kotál V., Slepicka P., Bláhová O., Sutta P., Hnatowicz V. Gold coating of polyethylene modified by argon plasma discharge // *Polymer Eng. & Sci.* — 2006. Vol. 46, N 9 — P. 1326 — 1332.
5. McIntyre E. C., Oh H. J., Green P. F. Electrorheological Phenomena in Polyhedral Silsesquioxane Case Structure/PDMS systems // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* - 2010. Vol. 2. - P. 965–968.
6. Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes // *Chem. Rev.* - 2010. Vol. 110.- P. 2081–2173.
7. H. W. Brandhorst, M. J. O'Neill, J. D.Lichtenhan A Silicone/POSS Coating for Thin Film Solar Cells and Concentrators // *NASA/CP.* - 2005. P. 290-293.

Vantsyan Mikhail Artavazdovich, Kochetkov Alexander Ivanovich, Stepanova Tatiana Vladimirovna, Mozgrin Dmitriy Vitalievich,*

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

National Research Nuclear University MEPhI, Moscow, Russia.

* e-mail: mikhvan@yahoo.com

MAGNETRON SPUTTERING IN MODIFICATION OF SILICON-ORGANIC POLYMER SURFACE BY METALS

Abstract

Magnetron sputtering was applied for modification of conventional films of a silicon-organic polymer by metals (tungsten and copper). The polymer contains special fragments (spatial synthons) in the backbone. Small-angle x-ray scattering atomic force microscopy data are presented. Structure of metal layer correlates with sputtering modes and metal properties.

Key words: silicon-organic polymers, magnetron sputtering, tungsten, copper, surface, small-angle x-ray scattering, atomic force microscopy

УДК 547.391.2:542.952:541.182

О. С. Глотова, Р. В. Родионова

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева
301670, Россия, Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8
e-mail: r_htoonhs@dialog.nirhtu.ru

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Синтезированы нанодисперсные системы на основе винилацетата и ПАМ – алкилэтоксималеинатов. Исследованы свойства синтезированных нанодисперсных систем: сухой остаток, pH среды, вязкость, средний размер частиц, агрегативная устойчивость при хранении. Изучено влияние количества ПАМ, числа этоксигрупп в ПАМе на процесс получения нанодисперсных систем. Показано, что нанодисперсные системы устойчивы при хранении.

Ключевые слова: винилацетат, модифицированные нанодисперсные системы, алкилэтоксималеинаты, агрегативная устойчивость.

Одним из направлений развития лакокрасочной промышленности является создание «нового поколения» воднодисперсионных красок различного назначения. Это обусловлено многочисленными достоинствами водных дисперсий – экономичностью и удобством применения, нетоксичностью, пожаробезопасностью, возможностью использования для разнообразных целей [1]. Большой практический интерес представляет использование нанодисперсных систем на основе винилацетата, модифицированных поверхностно-активными мономерами (ПАМ) для изготовления воднодисперсионных красок с улучшенной адгезией.

Наиболее распространенным методом получения нанодисперсных систем является метод эмульсионной полимеризации. Существенным недостатком этого метода является то, что в результате загрязнения низкомолекулярным эмульгатором ухудшаются оптические, электрические, механические свойства полимеров. Поэтому в ряде случаев необходимо отделять эмульгатор от полимерного соединения.

Синтез безэмульгаторных латексов на основе мономеров, которые обладали бы и эмульгирующими свойствами – актуальная задача в области эмульсионной полимеризации.

Применение непрелых неионогенных поверхностно-активных мономеров (НПАМ) позволит сохранить высокую устойчивость нанодисперсных систем к коагулирующим воздействиям, а также улучшить их свойства, изменив проблему очистки сточных вод.

Использование ПАМ для модификации нанодисперсных систем дает возможность исключить стадию пластификации низкомолекулярными веществами. Это приводит к сокращению материальных и энергетических затрат, увеличению срока службы изделия, так как в этом случае не происходит выпотевание пластификатора, ухудшающие качество изделия и вызывающее загрязнение окружающей среды.

Нами предложены поверхностно-активные мономеры (ПАМ) – этоксиалкилмалеинаты, обладающие эмульгирующими свойствами, для получения модифицированных нанодисперсных систем.

Изучение эмульгирующей способности, т.е. способности к снижению межфазного поверхностного натяжения, в результате чего уменьшается затрата энергии на эмульгирование, является основным

критерием при выборе ПАМ для использования их в эмульсионной полимеризации. Ранее было проведено качественное исследование эмульгирующей способности этоксиалкилмалеинатов, которая определялась по времени от момента приготовления до разрушения эмульсии винилацетата.

Было установлено, что синтезированные ПАМ могут быть с успехом использованы в качестве эмульгаторов для получения эмульсии прямого типа, а следовательно, и в эмульсионной полимеризации винильных мономеров.

Было синтезировано 7 образцов нанодисперсных систем, различающихся соотношением мономеров и природой ПАМ по методике, разработанной ранее [2].

На рис. 1. представлена зависимость влияния неионогенного непрелыхого ПАМ на процесс полимеризации винилацетата.

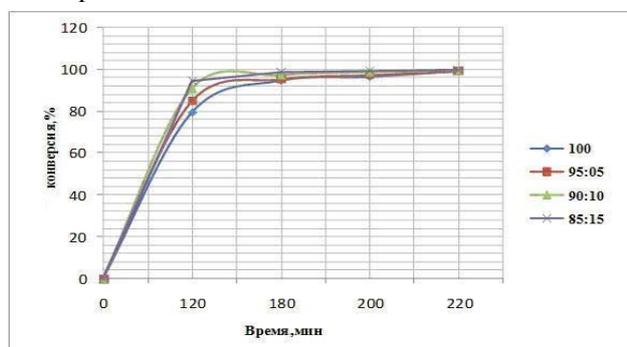
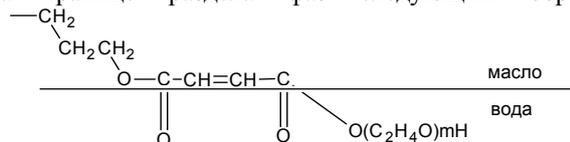


Рис. 1. Влияние соотношения мономеров на процесс сополимеризации

Введение поверхностно-активных мономеров (ПАМ) R10Mn3OH и R10Mn2OH приводит к повышению скорости сополимеризации. Вероятно, это объясняется тем, что молекулы ПАМ – располагаются на границе раздела фаз следующим образом:



В этом случае двойная связь несколько раскрывается, уменьшается влияние стерического эффекта, что и дает возможность легче вступить в сополимеризацию поверхностно-активному мономеру (ПАМ). Происходит перестройка малеинатной формы в фумаратную. А, как известно, в процессе сополимеризации принимает участие в основном

фумаратная связь, которая в 20-60 раз активнее малеинатной [3].

Этот вывод подтверждается результатом исследования влияния количества этоксигрупп в поверхностно-активном мономере на скорость процесса получения нанодисперсных систем (рис.2).

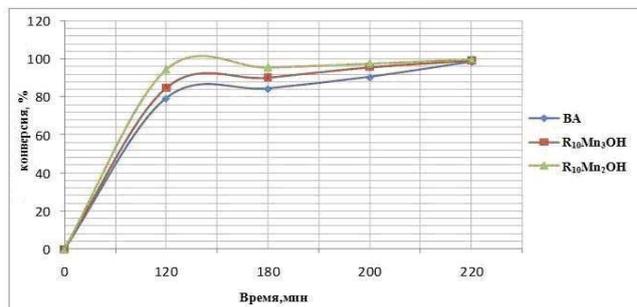


Рис. 2. Влияние ПАМ различных типов на процесс эмульсионной полимеризации винилацетата. Соотношение мономеров ВА:R₁₀Mn₃OH=95:5, масс. доля, %

Полученные нанодисперсные системы - вязкие сметанообразные массы белого цвета. Спектрофотометрический анализ дисперсий показал, что во всех случаях происходила эмульсионная полимеризация, так как размер частиц не превышает 124 нм. Исследование нанодисперсных систем показало, что с увеличением количества вводимого ПАМ происходит уменьшение вязкости систем, повышение сухого остатка (табл.1).

Сухой остаток находится в пределах, определенных ГОСТ. Изучение самопроизвольной коагуляции, т.е. возникновение агрегатов частиц при хранении, определение дисперсности латексных частиц осуществляли оптическим методом Геллера. Средний размер частиц в латексах определяли непосредственно после их получения, а также через 1 и 3 месяца (табл.2).

Таблица 1. Свойства нанодисперсных систем

Состав нанодисперсных систем	Соотношение мономеров	Остаточное содержание мономеров, %	Сухой остаток, %	pH	Вязкость, сек	Размер частиц R ₀ , нм
ВА	100	0,33	45,27	3,76	78,0	118
ВА:R ₁₀ Mn ₃ OH	95:5	0,29	48,66	4,40	148,0	122
ВА:R ₁₀ Mn ₃ OH	90:10	0,25	53,66	4,70	177,3	119
ВА:R ₁₀ Mn ₃ OH	85:15	0,24	55,58	4,79	198,7	124
ВА:R ₁₀ Mn ₂ OH	95:5	0,47	48,27	4,43	150,3	118
ВА:R ₁₀ Mn ₂ OH	90:10	0,27	49,07	4,66	170,4	119
ВА:R ₁₀ Mn ₂ OH	85:15	0,35	50,54	4,86	180,5	120

Таблица 2. Изменение размера частиц при хранении поливинилацетатных латексов

Состав ВА	Соотношение мономеров	R ₀ , нм	R ₁ , нм	R ₂ , нм
ВА:R ₁₀ Mn ₃ OH	95:5	122	122	122
	90:10	119	120	120
	85:15	124	124	124
ВА:R ₁₀ Mn ₂ OH	95:5	118	118	118
	90:10	120	120	120
	85:15	119	119	120

Из анализа полученных данных следует, что средний радиус нанодисперсных частиц для всех синтезированных образцов остается практически неизменным. Это свидетельствует об отсутствии самопроизвольной агрегации частиц при хранении поливинилацетатных латексов при комнатной температуре.

Таким образом, нанодисперсные системы, модифицированные ПАМ, обладают высокой устойчивостью при хранении.

Глотова Ольга Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета «Нефтегазохимии и полимерных материалов» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Родионова Раиса Васильевна, к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология органических веществ и полимерных материалов» НИ РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Новомосковск.

Литература

- Верхоланцев В. В. Лакокрасочные материалы и их применение. –1984. –№ 6. – С. 34-37.
- Родионова Р.В., Балашов В.А., Волков В.А. Поверхностно-активные мономеры - этоксиалкилмалеинаты в эмульсионной полимеризации. //В сб. "Экологические проблемы производства и потребления поверхностно-активных веществ". М.: МГТУ им.А.Н.Косыгина. – 2007. – С. 14-17.
- Сорокин М.Ф., Шоде Л.Г., Кошнова З.А. Химия и технология пленкообразующих веществ: учеб. для вузов. – М.: Химия, 1981. – С.127.

Glotova Olga Sergeevna, Rodionova Raisa Vasilyevna

Novomoskovsk Institute of the Mendeleev Russian Chemical-Technological University, Novomoskovsk, Russia, e-mail: r_htoonhs@dialog.nirhtu.ru

NANODISPERSED SYSTEM. PREPARATION, PROPERTIES, APPLICATION

Abstract. Synthesized nanoparticulate systems based on vinylacetate and PAM - alkiletoksimaleinatov. The properties of the synthesized nanodisperse systems: dry residue, pH of the medium, the viscosity, average particle size, aggregate stability during storage. The effect of the amount of the AMP, the number of ethoxy groups in PAME in the process of obtaining nano-dispersed systems. It is shown that nanoparticulate systems stable in storage.

Key words: vinylacetat, the modified nanodisperse systems, alkiletoksimaleinata, aggregate stability.

УДК: 536.21

А.В. Гришин, Д.В. Трофимов, Н.Ф. Майникова*, Ю.А. Шабалтас, О.И. Кладовщикова,
К.С. Пиминова, Т.П. Кравченко**

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

392620, Тамбов, Советская, д.106

* e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru

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

125480, Москва, Миусская пл., д.9

** e-mail: kravchenkopolymer@gmail.com

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Приведены исследования температурных зависимостей теплопроводности на образцах полимерного композиционного материала. Исследования температурных зависимостей теплопроводности полимерных композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки, проводили на специальной измерительной системе. Показано повышение теплопроводности композитов.

Ключевые слова: теплопроводность, измерительная система, композиционный материал, полиолефины, полипропилен, полиэтилен, нанотрубки.

Важнейшим показателем качества материалов применяемых в качестве теплоизоляционных и теплоносителей является их теплопроводность.

Как известно, полимеры относятся к классу низкотеплопроводных материалов. Применяемый в настоящее время технологический прием создания полимеров с более высокой теплопроводностью, в основу которого заложено введение в полимерную матрицу металлических порошков, оказывается малоэффективным и сопровождается снижением прочностных характеристик и увеличением веса полимерного материала [1].

В ракетно-космической технике востребованы конструкции, способные работать без изменения геометрических размеров в интервале температур -170...+177 °С. Эффективным приемом создания термостабильных конструкций считается применение полимерных композиционных материалов с малыми значениями коэффициента линейного термического расширения и высокой теплопроводностью [2]. Наилучшим образом для этой цели подошли бы углепластики при условии значительного увеличения их теплопроводности в направлении больших ожидаемых температурных перепадов. Хотя теплопроводность углепластиков в несколько раз превышает теплопроводность стекло- и органопластиков, она заметно уступает не только алюминий-магниевым сплавам, но и некоторым сталям.

При разработке и применении новых композиционных материалов обязательным является изучение их теплофизических свойств (ТФС), которые являются важнейшими характеристиками. Количественные расчёты тепловых и температурных полей реальных тел возможны только тогда, когда известны

конкретные значения ТФС материалов этих тел.

Так, например, для создания теплопроводящих композитов в качестве наполнителей для полимерной матрицы из полипропилена (ПП) используются многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные волокна. Анализ результатов исследования теплопроводности композитов на основе ПП и углеродных наполнителей, выполненный авторами работы [3], позволяет сделать вывод, что наибольшей теплопроводностью обладают композиты на основе ПП, наполненные углеродным волокном с добавлением 10% масс. углеродных нанотрубок. Степень наполнения углеродными материалами полимерных композитов должна составлять не менее 20% масс. Так как теплопроводность композиционного материала закономерно возрастает при повышении степени наполнения УНТ, то увеличение теплопроводности композита может быть также достигнуто за счет минимизации теплового сопротивления вдоль направления потока теплоты и формирования в композите теплопроводящего кластера, который реализуется при такой объемной доле наполнителя, которая выше порога перколяции [3].

В случае изготовления и применения деталей из полиолефинов, теплозащитные свойства которых не должны снижаться, применяют композиционные материалы с меньшим количеством (до 1% масс.) введенных УНТ.

Как известно, введение наполнителей или модификаторов в полимерную матрицу влияет на теплопроводность, причем численное значение теплопроводности композиционного материала будет определяться не только количеством

введённой добавки, но и характером её взаимодействия с полимерной фазой.

Известны работы, в которых исследованы свойства и получены оптимальные составы композиционных материалов на основе полипропилена и полиэтилена (ПЭ) с 0,1 – 1 % масс. УНТ в качестве наполнителя. За счет проявления размерных эффектов, которые влияют на электронные, термические, механические электрические и другие свойства наполнителя и сказываются на свойствах материалов, получены композиты с повышенной жесткостью, прочностью при растяжении. Заметное улучшение перечисленных свойств достигается меньшими по сравнению с другими наполнителями концентрациями вводимых УНТ. Введение малых количеств УНТ существенно влияет на степень кристалличности полимера. Этот факт связан с тем, что часть полимера, перешедшего в адсорбционный слой вблизи поверхности УНТ, участвует в кристаллизации. Очевидно, это также связано с тем, что УНТ являются центрами зародышеобразования. Можно предположить, что происходит структурообразование прилегающих к поверхности УНТ слоев полимера. Кроме того, видимо, меняется характер взаимодействия на границе раздела фаз при сохранении достаточной сегментальной подвижности молекул полимера [4].

В данной работе представлены результаты исследования температурных зависимостей теплопроводности ПП и ПЭ, содержащих 0,1 – 0,5% масс. УНТ.

Теплофизические измерения проводили на измерительной системе (ИС), разработанной после существенной перестройки измерителя ИТ-400.

ИС позволяет в одном краткосрочном эксперименте определять температурные зависимости теплопроводности твердых материалов через программно определяемые интервалы времени. Для определения теплопроводности в измерительной системе используется метод динамического λ -калориметра. Методика эксперимента, устройство и измерительная схема измерительной системы представлены в работах [5, 6].

Использованы УНТ, полученные на катализаторе $\text{Co}+\text{Mo}/\text{MgO}$ по методу, представленному в работе [4]. Удельная поверхность наполнителя – $1308 \text{ м}^2/\text{г}$. Совместно с УНТ в расплав полимера вводили модификатор – олигооксипропиленгликоль в количестве 1% масс. Оптимальные составы композитов на основе полиолефинов с углеродными нанотрубками определены в работе [7].

Предварительное компаундирование компонентов осуществляли в смесителе с ультразвуковым диспергатором МОД МЭФ 91. Смешение компонентов производили в

двухшнековом экструдере.

На рис.1 представлены температурные зависимости теплопроводности полипропилена (1), полипропилена с 0,1% масс. УНТ (2) и полиэтилена с 0,5% масс. УНТ (3). Каждая из зависимостей представляет собой результат усреднения пяти параллельных опытов.

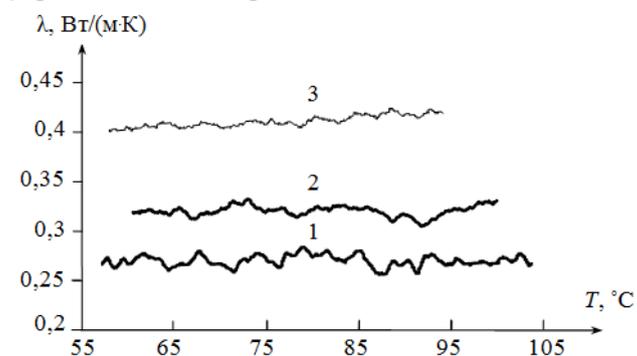


Рис.1. Температурные зависимости теплопроводности ПП (1), ПП с 0,1% масс. УНТ (2) и ПЭ с 0,5% масс. УНТ (3)

Наполнение исходного полипропилена марки 01030 углеродными нанотрубками несколько повышает теплопроводность композита во всём исследуемом интервале значений температуры, фактически не меняя характера зависимости. Повышение физико-механических свойств исходного материала путем введения УНТ оказалось эффективным и для матрицы на основе ПЭ.

Теплопроводность композита на основе полиэтилена марки 158–13–020, наполненного углеродными наполнителями, повышается незначительно: с $\lambda = 0,31...0,33 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ для исходного ПЭ до $\lambda = 0,4...0,42 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ для наполненного.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при введении указанных выше количеств УНТ в состав ПП и ПЭ теплозащитные свойства композитов не ухудшаются. Причиной этого могут быть: способность УНТ поглощать газообразные и жидкие вещества; неравномерное распределение нанотрубок в полимерной матрице. Можно также констатировать, что задача создания методов распределения углеродных нанонаполнителей в полимерных матрицах в настоящее время остается актуальной. Применение, например, ультразвуковой обработки существенно улучшает диспергирование УНТ в полимерах. Свойства полимерных композиционных материалов, содержащих нанонаполнители, могут быть также усилены за счет применения дополнительных манипуляций с УНТ. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки России в рамках выполнения базовой части госзадания.

Гришин Александр Витальевич, магистрант 1-го года обучения Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Трофимов Денис Валерьевич, аспирант кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Майникова Нина Филипповна, д.т.н., профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Шабалтас Юлия Андреевна, студентка 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Кладовщикова Ольга Игоревна, студентка 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Пиминова Ксения Сергеевна, студентка 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., в.н.с. кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Айбиндер С.Б., Андреева Н.Г. Влияние наполнителей на теплофизические, механические и антифрикционные свойства полимеров // Изв. АН Лат. ССР. Сер. физ. и техн. наук. – 1983. – № 5. – С. 3-18.
2. Резник С.В., Денисов О.В., Нелюб В.А. и др. Исследования теплопроводности углепластиков в широком диапазоне эксплуатационных температур с использованием элементов натуральных конструкций // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2012. – № 3. – С. 2-6.
3. Калошкин С.Д., Степашкин А.А., Ильиных И.А., Сенатов Ф.С., Чердынцев В.В. и др. Исследование физико-механических и теплофизических свойств теплопроводящих композитов на основе полипропилена // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – №6. – С. 35-43.
4. Раков Э.Г. Углеродные трубки в новых материалах // Успехи химии. – 2013. Т.82. – №1. – С.27-47.
5. Майникова Н.Ф., Муромцев Ю.Л., Ляшков В.И., Балашов С.В. Измерительно-вычислительная система для регистрации температурных зависимостей теплопроводности и теплоёмкости материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2001. Т.67. – №8. – С.35.
6. Майникова Н.Ф., Никулин С.С., Осипчик В.С. и др. Исследование температурных зависимостей теплопроводности эпоксидных углепластиков // Пластические массы. – 2014. – № 9-10. – С. 35-37.
7. Шитов Д. Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными наполнителями // Пластические массы. – 2013. – №3. – С.29-32.

Grishin Aleksandr Vitalyevich, Trofimov Denis Valeryevich, Mainikova Nina Filippovna, Shabaltas Julia Andreevna, Kladoschikova Olga Igorevna, Piminova Kseniya Sergeevna, Kravchenko Tatyana Petrovna***

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

*e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru

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

** e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com

THE TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE THERMAL CONDUCTIVITY OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYOLEFINS

Abstract

Have been investigated the temperature dependence of thermal conductivity on samples of polymer composite material. Study the temperature dependence of thermal conductivity of polymer composite materials containing carbon fiber, conducted on the special measuring system. Shown a slight increase the thermal conductivity of composites.

Keywords: thermal conductivity, measurement system, composite material, polyolefins, polypropylene, polyethylene, nanotubes.

УДК 678.5.046

Н. С. Диканова*, А. А. Аскадский, Т. П. Кравченко, В. М. Кропачев

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: greatcerber95@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА

Изучены деформационные свойства композиционных материалов на основе полиэтилена и нанодобавок, в качестве которых использованы многослойные нанотрубки и нановолокна. Показано, что образцы нанокompозитов обладают существенно большим модулем упругости, чем исходный ПЭНД. В ряде случаев различие составляет более 100%. Предел вынужденной эластичности при сжатии для нанонаполненных материалов возрастает на величину от 20 до 50 % в зависимости от вида и концентрации наполнителя.

Ключевые слова: полиэтилен, нанонаполнители, кривые сжатия, модуль упругости, предел вынужденной эластичности.

Полиэтилен (ПЭ), благодаря сочетанию комплекса ценных свойств с довольно низкой стоимостью, является наиболее широко используемым в настоящее время полимерным материалом общетехнического назначения. Однако, для ответственных изделий, работающих под нагрузкой (напорные трубы, фитинги и т.д.), очень важна высокая жесткость и формоустойчивость материала, которую могут обеспечить далеко не все марки ПЭ.

Повышение жесткости полиэтилена можно достичь путем наполнения его армирующими частицами (в том числе и наноразмерными) при изготовлении композиционных материалов [1].

Одним из наиболее актуальных направлений при исследовании деформационных свойств композитов на основе ПЭ является изучение влияния нанодобавок на прочность и модуль упругости полимерного материала. Модуль упругости E , выражающийся отношением напряжения σ , приложенного к образцу, к деформации ε , вызванной этим напряжением, является общепринятой упругой константой, характеризующей жесткость полимера. Чем выше модуль упругости материала, тем более жестким он является [2].

Например, в работе [3] отмечено, что введение углеродных нанотрубок (до 8 мас.%) в ПЭ способствует двукратному увеличению модуля упругости, по сравнению с матричным полимером. Кроме того, наблюдается увеличение значения прочности при растяжении примерно на 20%. Другие авторы [4] приводят данные об увеличении модуля упругости ПЭНД при наполнении углеродными нанотрубками при массовом содержании последних, не превышающем 1 мас.%.

Численные значения модуля упругости для полимерных материалов могут быть получены в процессе исследования различных деформационных процессов: растяжения, сдвига, сжатия и т.д. [2].

В ходе данной работы на приборе для микромеханических испытаний конструкции Дубова

- Регеля в режиме одноосного сжатия на образцах размером 4×4×6 мм была получена серия кривых сжатия различных нанокompозитов. Испытания проводились при комнатной температуре со скоростью деформации 0,178 мм/мин.

В качестве основного объекта исследования выступал ПЭ низкого давления (ПЭНД), получаемый газофазным методом, марки ПЭНД 273 - 83, основной областью применения которого является производство напорных труб и соединительных деталей.

Для наполнения исходного полиэтилена использовали три вида наноразмерных углеродных наполнителей: углеродные нанотрубки (УНТ), получаемые на катализаторе Co+Mo/MgO с процентным содержанием Co+Mo 0,5 и 5% и удельной поверхностью 1308 (УНТ₁) и 277 (УНТ₂) м²/г соответственно; а также углеродные нановолокна (УНВ), полученные на никелевом катализаторе, с удельной поверхностью 24 м²/г. Степень наполнения исходного полиэтилена варьировали от 0,05 до 0,2 мас.%. Композиционные материалы на основе ПЭ и нанонаполнителей были получены на двухшнековом экструдере, с предварительным смешением полимера и наполнителя в специальном смесителе с использованием ультразвукового воздействия.

В ходе проведенных испытаний по измеренным кривым сжатия для всех образцов были определены модуль упругости E и предел вынужденной эластичности σ_y . Результаты измерений и расчетов приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что наиболее низким модулем упругости обладают образцы исходного ПЭ, не содержащего наполнителей (310 МПа). Наибольшим модулем упругости обладает образец ПЭ, наполненный 0,1 мас.% УНТ₁. Модуль упругости данного образца равен 685 МПа. Несколько меньшими модулями обладают образцы, наполненные УНТ₂ и УНВ (содержание наполнителя в обоих случаях также составляет 0,1 мас.%).

Таким образом, во всех случаях образцы нанокompозитов, наполненных нанотрубками и нановолокнами, обладают существенно большим модулем упругости, чем исходный ПЭНД. В ряде случаев различие составляет более 100%. Предел вынужденной эластичности при сжатии для нанонаполненных материалов возрастает на величину от 20 до 50% в зависимости от вида и концентрации наполнителя.

Подобный эффект увеличения жесткости полиэтиленовой матрицы при введении углеродных нанонаполнителей можно объяснить с нескольких различных позиций. Во-первых, это может быть связано с явлением наноадгезии, которое заключается в резком увеличении межфазной адгезии при введении УНТ и УНВ, которые значительно увеличивают площадь контакта полимер-наполнитель благодаря большой удельной поверхности наночастиц [4]. Кроме того, некоторые авторы [5] предполагают возможность адсорбционного взаимодействия наночастиц с полиэтиленом, что объясняет эффект упрочнения и увеличения жесткости нанокompозитов по сравнению с исходным полимером.

Таблица 1. Значения модуля упругости и предела вынужденной эластичности для исследованных партий материала

Образец	Модуль упругости E , МПа	Предел вынужденной эластичности σ_y , МПа
ПЭ	310	20
ПЭ + УНТ ₁ 0,05%	536	24
ПЭ + УНТ ₁ 0,1%	685	27
ПЭ + УНТ ₁ 0,2%	522	30
ПЭ + УНТ ₂ 0,05%	493	23
ПЭ + УНТ ₂ 0,1%	613	24
ПЭ + УНТ ₂ 0,2%	504	26
ПЭ + УНВ 0,05%	520	23
ПЭ + УНВ 0,1%	639	25
ПЭ + УНВ 0,2%	618	26

Следует отметить, что зависимость модуля упругости от степени наполнения материала для всех видов наночастиц имеет экстремальный характер (рис. 2): наибольшей жесткостью обладают композиты, содержащие 0,1 мас.% наполнителя. Ухудшение упругих характеристик при повышении степени наполнения, скорее всего, связано с образованием агломератов наночастиц, что объясняется трудностью диспергирования больших количеств нанонаполнителя в ПЭ. При этом, однако, зависимость предела вынужденной эластичности при сжатии от массового содержания наночастиц является возрастающей зависимостью, но она

заметно увеличивается с ростом содержания наполнителя от 0 до 0,1 мас.%, а потом увеличивается очень слабо (рис.3).

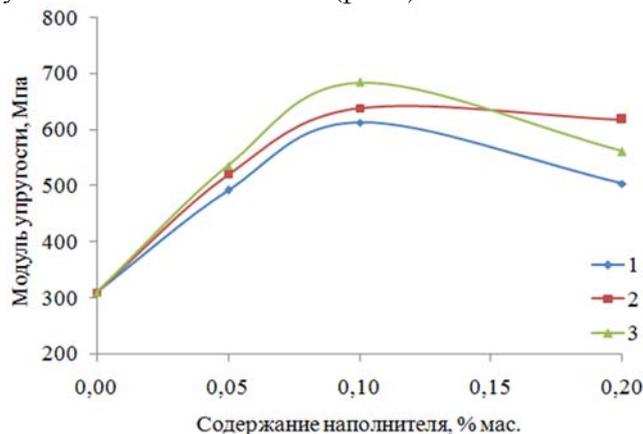


Рис.1. Зависимость модуля упругости при сжатии от содержания наполнителя: 1 - ПЭ + УНТ₂ 0,1%; 2 - ПЭ + УНВ 0,1%; 3 - ПЭ + УНТ₁ 0,1%

Кроме того, приведенные графические зависимости позволяют отметить, что исследованные характеристики нанонаполненного ПЭ достигают максимального значения при использовании в качестве наполнителя УНТ₁, имеющих удельную поверхность в несколько раз большую, чем УНТ₂ и УНВ.

Таким образом, введение углеродных наночастиц в ПЭ позволяет значительно повысить модуль упругости и предел вынужденной эластичности по сравнению с исходным ПЭ. При этом наибольшей жесткостью обладают материалы, содержащие 0,1 мас.% наполнителя.

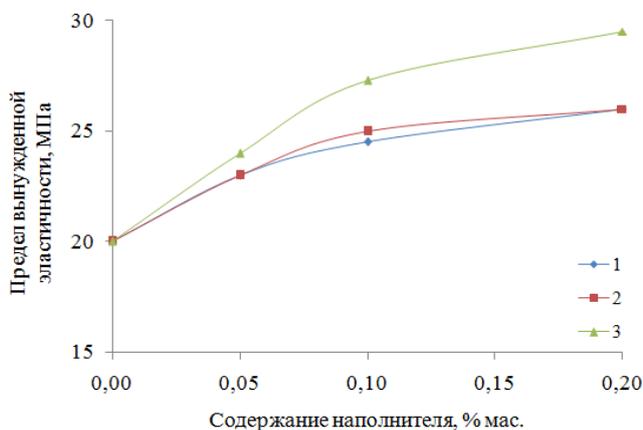


Рис.2. Зависимость предела вынужденной эластичности при сжатии от содержания наполнителя: 1 - ПЭ + УНТ₂ 0,1%; 2 - ПЭ + УНВ 0,1%; 3 - ПЭ + УНТ₁ 0,1%

Также отмечено, что углеродные нанотрубки, характеризующиеся наибольшей удельной поверхностью (УНТ₁), в большей мере влияют на свойства полиэтилена, чем УНТ₂ и УНВ.

Диканова Наталья Сергеевна, студентка 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Аскадский Андрей Александрович, д.х.н., заведующий лабораторией полимерных материалов ИНЭОС РАН, Россия, Москва.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., в.н.с. кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кропачев Владислав Михайлович, студент 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Д. Нвабунма, Т. Кю. перевод с англ. Композиты на основе полиолефинов, СПб.: Научные основы и технологии, 2014. – 744с.
2. Шевченко А. А. Физикохимия и механика композиционных материалов: учеб. для вузов, СПб.: ЦОБ "Профессия", 2010. - 224 с.
3. Ларионов С. А., Деев И. С., Петрова Г. Н., Бейдер Э. Я. Влияние углеродных наполнителей на электрофизические, механические и реологические свойства полиэтилена//Труды ВИАМ.2013. № 9. С. 38 - 44.
4. Томишко М. М., Демичева О. В., Данилов В. Д., Покровский Е. М., Скородумов В. Ф. Физико - механические свойства полимеров с многостенными углеродными нанотрубками//Научная сессия МИФИ - 2007. 2007. № 9. С. 195 - 196.
5. Крутояров А. А., Запороцкова И. В., Крутоярова Н. В. Исследование взаимодействия некоторых полимеров и углеродных нанотрубок//Вестник ВолГУ. 2011. № 5. С.152 - 158.

*Dikanova Natalya Sergeevna**, *Askadskii Andrey Aleksandrovich*, *Kravchenko Tatyana Petrovna*
Kropachev Vladislav Mikhajlovich

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

* e-mail: greatcerber95@mail.ru

INVESTIGATION OF DEFORMATION PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE

Abstract

The deformation properties of composite materials based on polyethylene and nano-additives, which are mainly multiwalled nanotubes and nanofibers have been studied. It is shown that the samples nanocomposites have significantly high modulus of elasticity than the original HDPE. In some cases, the difference is more than 100%. The value of yield strength under compression for nano-filled materials increases by 20 to 50% depending on the type and concentration of filler.

Key words: polyethylene, nanocomposites, compression curve, modulus of elasticity, yield strength.

УДК 678.5.02:539.3

Н. В. Жиронкина,* Г. А. Павлова, В. А. Костенко, И. Ю. Горбунова

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: ashatan.94@mail.ru

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИЭФИРИМИДА НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННОГО СВЯЗУЮЩЕГО

Данная статья посвящена исследованию влияния термопластичных модификаторов полисульфона и полиэфиримида на процесс отверждения эпоксиаминного связующего.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, полисульфон, полиэфиримид.

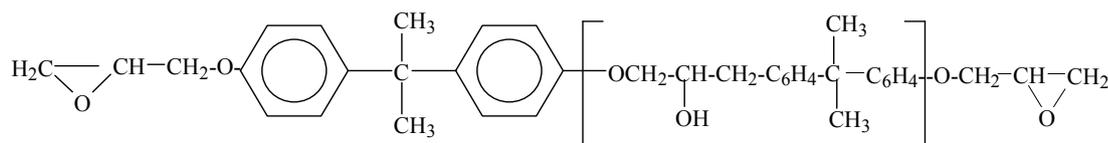
Изучение процессов отверждения очень важно при получении материалов с заданными свойствами. Особенности процесса структурирования определяют степень отверждения (т.е. неизменность свойств в процессе эксплуатации) и конечные эксплуатационные характеристики.

В настоящей работе процесс отверждения системы ЭД-20-ДАДФС-ПСФ-ПЭИ исследовался методами динамического механического анализа (ДМА) и вискозиметрии при различных температурах. Методом ДМА фиксировалось

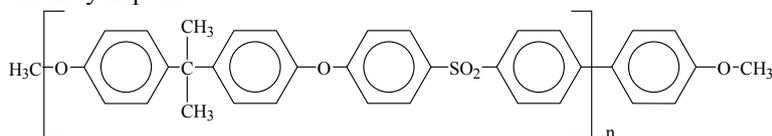
изменение модуля упругости и тангенса угла механических потерь в процессе отверждения, вискозиметрией – изменение вязкости.

В качестве модификаторов использовался полисульфон (Ultrason S 2010) и полиэфиримид (Ultem 100).

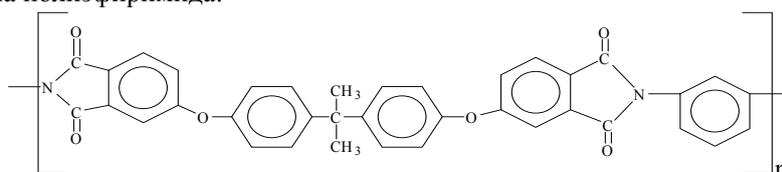
В качестве основы исследуемых систем был выбран эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), который имеет следующую структурную формулу:



Структурная формула полисульфона:



Структурная формула полиэфиримида:



Модификаторы совмещали с эпоксидным олигомером при температуре 150°C (ПЭИ) и 130°C (ПСФ) без применения растворителей.

В качестве отвердителя использовался 4, 4' – диаминодифенилсульфон (ДАДФС).

Процесс отверждения исследовали на крутильном маятнике при возбуждении свободных крутильных колебаний с номинальной частотой 1 Гц. Измеряли логарифмический декремент затухания λ_k и период колебаний T_k , на основании которых по формулам (1) и (3) был рассчитан $\text{tg} \delta$ и G.

Тангенс угла механических потерь рассчитывали по формуле:

$$\text{tg} \delta = \frac{\lambda_k^2}{\pi} \cdot \left(\frac{1}{1 + \frac{\lambda_k^2}{4\pi^2} - \frac{T_k^2}{T_0^2}} \right), \quad (1)$$

λ_k – логарифмический декремент, T_k – период колебаний системы с образцом, T_0 – период колебаний системы без образца.

Форм-фактор рассчитывали по формуле:

$$F = \frac{bd^3}{3l} \cdot \left(1 - 0,63 \cdot \frac{d}{b} \right), \quad (2)$$

где b - ширина образца, d - толщина образца, l - длина образца.

Модуль упругости рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{I}{F} \cdot \left(\frac{4\pi^2 + \lambda_k^2}{T_k^2} - \frac{4\pi^2}{T_0^2} \right), \quad (3)$$

где I - момент инерции, F - форм-фактор образца, λ_k - логарифмический декремент, T_k - период колебаний системы с образцом, T_0 - период колебаний системы без образца,

Температуру стеклования определяли по максимуму тангенса угла механических потерь при нагревании образца.

Начальный этап отверждения исследовали на вискозиметре «Реотест-2» с рабочим узлом конус-плоскость. Была рассчитана вязкость всех композиций, построены графики в координатах $\eta_0/\eta - t$. Экстраполяция зависимости $\eta_0/\eta - t$ к нулевому значению позволила определить время гелеобразования (рис. 1).

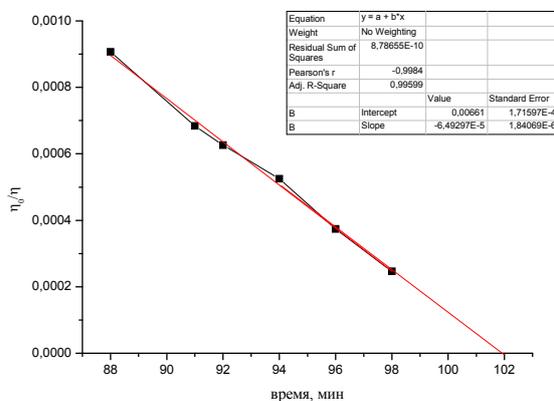


Рис. 1. Зависимость η_0/η от времени отверждения для композиции 10ПСФ при $T=180^\circ\text{C}$

Введение термопластичных полимеров по-разному влияет на реологические показатели отверждающейся системы; в первую очередь необходимо отметить изменение времени гелеобразования. Так, при введении в систему ПСФ наблюдается понижение времени гелеобразования, а при введении ПЭИ, наоборот, некоторое увеличение. Увеличение времени гелеобразования может быть вызвано повышением вязкости и, соответственно, понижением подвижности при добавлении модификаторов, а также разбавлением системы. Ускорение процесса отверждения в присутствии полисульфона, вероятно, объясняется наличием в ПСФ гидроксильных групп, катализирующих процесс отверждения.

В процессе отверждения на отдельных участках происходит снижение вязкости системы, что свидетельствует о выделении модификатора в отдельную фазу. Высокомолекулярный полимер, растворённый в олигомере, повышает его вязкость и увеличивает сопротивление течению; по мере образования частиц новой фазы, которая выступает

в роли наполнителя, концентрация полимера в растворе уменьшается, при этом снижается общая вязкость системы.

Если использование вискозиметрических методов позволяет проследить за процессом отверждения только в области степеней превращения до геле-точки, то применение динамических механических методов делает возможным экспериментальную регистрацию изменения физико-механических параметров реакционной системы на всём протяжении реакции отверждения.

При изучении кинетики методом ДМА видно, что уже при небольших временах отверждения на температурной зависимости тангенса угла механических потерь появляется второй пик, что свидетельствует о разделении фаз (рис. 2).

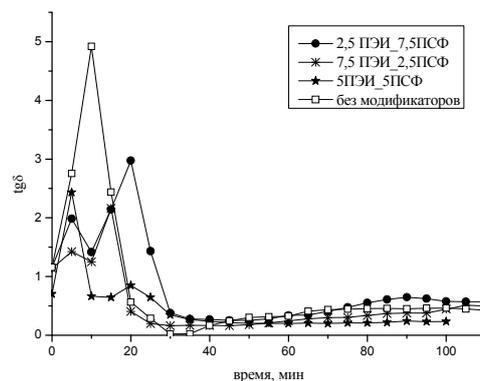


Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь от времени отверждения при $T=180^\circ\text{C}$

Известно, что при медленном отверждении процесс фазового разделения отверждающегося эпоксидного олигомера и термопластичного модификатора протекает более полно, а при быстром отверждении модификатор не успевает (полностью или частично) выделиться в отдельную фазу [1].

Если использование вискозиметрических методов позволяет проследить за процессом отверждения только в области степеней превращения до геле-точки, то применение динамических механических методов делает возможным экспериментальную регистрацию изменения физико-механических параметров реакционной системы на всём протяжении реакции отверждения.

Таким образом, в работе методом ротационной вискозиметрии было исследовано влияние смесей термопластичных модификаторов на процесс отверждения ЭД-20-ДАДФС. Установлено, что полисульфон несколько ускоряет процесс отверждения, а полиэфиримид – замедляет. Ускорение процесса отверждения в присутствии полисульфона, вероятно, объясняется наличием в ПСФ гидроксильных групп, катализирующих процесс отверждения.

Жиронкина Наталия Викторовна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Павлова Галина Александровна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Костенко Владислав Андреевич, аспирант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Горбунова Ирина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Коротеев В.А., Крючков И.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Изучение влияния различных термопластов на температуру стеклования отверждённого эпоксидного олигомера // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т.24. – №4(109). – С.48-51.

*Zhironkina Nataliya Viktorovna **, *Pavlova Galina Aleksandrovna*, *Gorbunova Irina Yurevna*, *Kostenko Vladislav Andreevich*

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

* e-mail: ashatan.94@mail.ru

INFLUENCE OF MODIFICATION WITH POLYETHERIMIDE AND POLYSULFONE ON CURING OF EPOXY BINDER

Abstract

The effect of thermoplastic polymeric modifiers polyetherimide and polysulfone on the properties and curing of an epoxy oligomer ED-20–diaminodiphenylsulfone system was studied.

Key words: epoxy oligomer, polysulfone, polyetherimide.

УДК 678.743.22

А. С. Кассин, Н. Н. Тихонов*, А. Н. Пачина

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

ООО «Дёке Экструджн», Московская область, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: nik270651@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В результате работы была определена оптимальная дозировка хлорированного поливинилхлорида в рецептуре водосточных желобов из поливинилхлорида с целью увеличения деформационной теплостойкости. Были испытаны рецептуры с дозировкой хлорированного поливинилхлорида от 4 до 20%. В результате проведённых испытаний было определено, что оптимальной является дозировка около 10%. Было исследовано влияние хлорированного поливинилхлорида на климатическую стойкость изделий из ПВХ. В результате проведённых климатических испытаний было показано, что хлорированный поливинилхлорид не оказывает значительного влияния на климатическую стойкость водосточных желобов из ПВХ.

Ключевые слова: поливинилхлорид, хлорированный поливинилхлорид, деформационная теплостойкость, климатическая стойкость.

Работа выполнена на производственной базе ведущего производителя водосточных систем из поливинилхлорида в России компании «Дёке Экструджн», в которой работает один из авторов статьи.

Водосточные системы из поливинилхлорида набирают популярность в нашей стране и активно вытесняют на рынке изделия из металла благодаря своим неоспоримым преимуществам: доступная стоимость, легкость монтажа, бесшумность, отсутствие коррозии, прочность и эстетичность. Но водосточные системы из поливинилхлорида имеют одну слабую сторону – недостаточно высокую деформационную теплостойкость. Изделия начинают испытывать тепловую деформацию при нагревании на солнце уже при температуре выше 65 °С [1].

Для увеличения деформационной теплостойкости водосточных систем из поливинилхлорида в работе был использован метод физико-химической модификации полимера. В качестве модификатора был выбран хлорированный

поливинилхлорид (ХПВХ), который имеет повышенную деформационную теплостойкость и хорошо совмещается с поливинилхлоридом в широком интервале концентраций. В настоящее время хлорированный поливинилхлорид применяется, преимущественно, для производства труб для горячего водоснабжения [2]. Для испытаний был выбран ХПВХ марки Н727 производства «Kaneka Corporation» (Япония), свойства которого представлены в таблице 1.

Для оценки деформационной теплостойкости водосточных желобов из модифицированного ПВХ их подвергали нагреву различными способами:

1. При помощи конвективного нагрева в тепловом шкафу.
2. Нагреву под действием ИК излучения от ИК ламп (данный способ позволяет с максимальной достоверностью смоделировать нагрев водосточных желобов в естественных условиях их эксплуатации).

Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 1. Свойства хлорированного ПВХ марки Н727

Показатель	Значение	Метод испытаний
Температура размягчения по Вика, °С	111-117	JIS K7206 (ISO 306)
Содержание летучих веществ, %	не более 0,3	JIS K7382 (ISO 1269)
Насыпная плотность, г/мл	0,57-0,67	JIS K7365 (ISO 60)
Константа Фикентчера	54-57	JIS K7367-2 (ISO 1628-2)

Таблица 2. Зависимость деформационной теплостойкости водосточных желобов от содержания в рецептуре хлорированного поливинилхлорида

Номер образца	Количество хлорированного поливинилхлорида в рецептуре, %	Теплостойкость в тепловом шкафу		Теплостойкость под ИК лампами	
		Температура, °С	Деформация, мм	Температура, °С	Деформация, мм
Образец №1	0%	65	6	79	11
Образец №2	4%	65	4	80	7
Образец №3	7%	65	3	81	4
Образец №4	10%	65	2	79	0
Образец №5	20%	65	-5	82	-8

Образец №1 желоба без хлорированного поливинилхлорида раскрылся в тепловом шкафу на 6 мм. При введении в образец №5 20% хлорированного поливинилхлорида желоб сжался на 5 мм. Подобная деформация не является типичной и может быть вызвана наличием остаточных напряжений. При увеличении дозировки хлорированного поливинилхлорида с 4% до 10% прослеживается устойчивая тенденция к снижению деформации с 4 мм до 2 мм. Тепловая деформация до 2 мм является нормативной.

Все образцы нагревались под ИК лампами до 79-82 °С. Образец №1 нагревался до 79 °С и раскрылся на 11 мм. Образец №5 нагревался до 82 °С и сжался на 8 мм. При увеличении дозировки хлорированного поливинилхлорида с 4% до 7% деформация желобов

под ИК лампами снизилась с 7 мм до 4 мм. При дозировке 10% образец №4 нагревался до 79 °С, при этом деформация образцов отсутствовала.

Водосточные желобы эксплуатируются в жёстких климатических условиях. Поэтому важно было оценить, насколько изделия, полученные из ПВХ, модифицированного ХПВХ, сохраняют в процессе эксплуатации свою климатическую стойкость.

С этой целью были проведены климатические испытания в везерометре QUV образцов №1 и №5. Режим испытаний: стандарт ASTM, продолжительность цикла – 1000 часов.

Результаты климатических испытаний приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Результаты климатических испытаний (Показатели цвета в ходе испытаний)

№ образца	Показатели цвета	Показатели цвета в ходе испытаний						
		0 часов	144 часов	312 часов	504 часа	650 часов	800 часов	1000 часов
Образец №1	L*	30,61	30,18	30,15	30,13	30,48	31,16	31,35
	a*	1,92	2,01	1,93	1,61	1,51	1,05	0,69
	b*	3,55	3,38	3,4	3,38	3,34	3,14	2,79
	G	66,9	63,7	63,8	53,7	42,6	23,6	9
Образец №2	L*	30,68	30,19	30,22	29,86	30,36	31,16	31,35
	a*	1,95	2,02	1,9	1,67	1,5	0,99	0,64
	b*	3,57	3,45	3,43	3,35	3,31	2,99	2,46
	G	70,9	69,2	68,8	56,5	46,6	26,8	10,8

Таблица 4. Результаты климатических испытаний (Разница в показателях цвета)

№ образца	Показатели цвета	Разница в показателях цвета					
		Разница в показателях (144)	Разница в показателях (312)	Разница в показателях (504)	Разница в показателях (650)	Разница в показателях (800)	Разница в показателях (1000)
Образец №1	L*	-0,43	-0,46	-0,48	-0,13	0,55	0,74
	a*	0,09	0,01	-0,31	-0,41	-0,87	-1,23
	b*	-0,17	-0,15	-0,17	-0,21	-0,41	-0,76
	G	-3,2	-3,1	-13,2	-24,3	-43,3	-57,9
Образец №2	L*	-0,49	-0,46	-0,82	-0,32	0,48	0,67
	a*	0,07	-0,05	-0,28	-0,45	-0,96	-1,31
	b*	-0,12	-0,14	-0,22	-0,26	-0,58	-1,11
	G	-1,7	-2,1	-14,4	-24,3	-44,1	-60,1

Климатические испытания водосточных желобов, изготовленных из немодифицированного ПВХ и ПВХ, модифицированного ХПВХ, показали, что хлорированный поливинилхлорид не оказывает негативного влияния на климатическую стойкость ПВХ. Изменение показателей цвета L, a и b образцов, а также показателя глянца G за 1000 часов испытаний находятся на сопоставимом уровне для образцов №1 и №5.

Выводы:

1. Изучено влияние хлорированного поливинилхлорида на деформационную

теплостойкость поливинилхлорида. Установлено, что дозировка хлорированного поливинилхлорида 10% в рецептуре водосточных желобов является оптимальной для повышения их деформационной теплостойкости до нормативного уровня.

2. Изучено влияние хлорированного поливинилхлорида на климатическую стойкость водосточных желобов. Установлено, что хлорированный поливинилхлорид не оказывает негативного влияния на климатическую стойкость водосточных желобов.

Кассин Артём Сергеевич, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тихонов Николай Николаевич, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Пачина Анжелика Николаевна, магистрант кафедры технологии переработки пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

- Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Спб: Профессия, 2007. – 728 с.
- Гроссман Р. Руководство по разработке композиции на основе ПВХ. Спб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.

Kassin A. S., Tikhonov N. N., Pachina A. N.*

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

email: nik270651@yandex.ru

DETAPPLICATION OF CHLORINATED POLYVINYLCHLORID FOR INCREASING OF HEAT DESTORTION TEMPERATURE OF POLYVINYLCHLORID GUTTERS

Abstract

As a result of the work carried out the optimal dosage of chlorinated polyvinylchloride in polyvinylchloride gutters formulation was determined to increase the heat distortion temperature. Several formulations at a dosage of chlorinated polyvinylchloride from 4 to 20% were tested. As a result of tests, it was determined that the optimum dosage is about 10%. It was studied the effect of chlorinated polyvinylchloride on the climate resistance of gutters. As a result of climatic tests, it was proved that a chlorinated polyvinylchloride does not have a negative impact on the climate resistance of gutters.

Key words: chlorinated polyvinylchloride; increasing of heat distortion temperature; polyvinylchloride gutter.

УДК 678.5.046:661.18

С. А. Ключников*, А. И. Кочетков, М. Р. Морозова

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: ser.kl@mail.ru

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕРМОСТОЙКИХ И ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОЙ СМОЛЫ

Исследовано влияние различных дисперсных наполнителей на кремнийорганическое связующее с целью получения высокопрочного и термостойкого композиционного материала.

Ключевые слова: кремнийорганические смолы, полиметилсилоксановая смола, композиционные материалы, наполнители, модификация.

Область применения кремнийорганических соединений весьма обширна и регулярно обновляется и, соответственно, обладая широким спектром ценных свойств, данные соединения представляют большой интерес при получении полимерных композиционных материалов. В связи с непрерывным развитием технологий в различных отраслях промышленности, создание материалов с повышенными прочностными характеристиками и термостойкостью весьма актуально.

Основным объектом исследования была выбрана полиметилсилоксановая смола марки КМ9-К (ПМС), массовая доля нелетучих веществ не менее 95%, растворимость в этиловом спирте-полная, время желатинизации в пределах 1-8 минут. Она обладает достаточно высокой термостойкостью, имеет хорошую химическую стойкость и характеризуется повышенными электроизоляционными свойствами, однако, обладает недостаточно высокими прочностными характеристиками. В качестве наполнителей для приготовления композиций на основе ПМС были взяты следующие вещества: слюда, карбид кремния, корунд, фарфоровый порошок, карбид бора.

Оценка эффективности и концентрации наполнителей на свойства ПМС рассматривалась по их влиянию:

на физико-механические свойства: прочность при сжатии, твердость;

на способность выдерживать высокие температуры без потери свойств.

Варьируя концентрацию добавок при смешении композиций можно проследить, как изменяются свойства в наполненных системах. Полученные образцы были испытаны на прочность при сжатии и была определена их твердость. Прочность при сжатии определялась стандартной методикой, соответствующей ГОСТ-4651-82, а твердость определялась с помощью твердомера ТН-200 по шкале «А» Шора. Данные о составах композиционных материалов и их свойствах содержатся в таблице 1, а зависимость

прочности при сжатии от вида и содержания наполнителя приведена на рисунке 1.

Таблица 1. Составы и свойства композиционных материалов на основе ПМС

Наполнители	σ сжати е, МПа	Твердость (Шор, А)
-	12,7	87,5
75%ПМС+25%SiC	28,1	96,5
50%ПМС+50%SiC	21,0	97,2
25%ПМС+75%SiC	29,7	93,4
75%ПМС +25%слюда	23,0	96,8
50%ПМС +50%слюда	17,2	87,2
25%ПМС +75%слюда	1,1	98,0
75%ПМС +25%корунд	38,7	85,0
50%ПМС +50%корунд	40,6	93,4
25%ПМС +75% корунд	2,7	79,2
75%ПМС +25% фарф.	9,2	73,3
50%ПМС +50%фарф.	28,3	98,2
25%ПМС +75% фарф.	15,2	85,4

Из графика на рисунке 1 видно, что при повышении содержания слюды и корунда наибольшая прочность получаемых образцов обеспечивается при введении наполнителей в количестве 25-50% .

Прочность образцов, наполненных карбидом кремния, практически не изменяется независимо от его содержания в составе композиции. Наибольшая прочность образцов с фарфоровым порошком обеспечивается при 50%-м содержании, при меньших и больших концентрациях наполнителя улучшения прочностных характеристик не наблюдается. Данные мелкодисперсные наполнители оказывают хорошее армирующее действие на связующее и повышение прочностных характеристик обусловлено сродством природы наполнителей и связующего, а также возможной физической адсорбцией или хемосорбцией смолы на поверхности наполнителя.

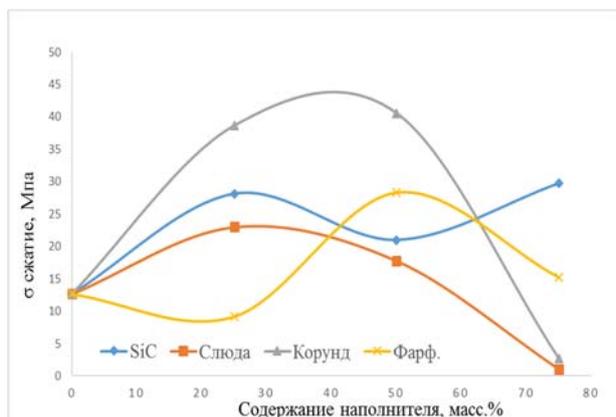


Рис.1. Зависимость прочности при сжатии от содержания наполнителя

Для повышения прочностных характеристик композиционных материалов было предложено использовать смеси наполнителей, взятых в различных соотношениях. Критериями оценки служили прочность при сжатии, твердость и потеря массы при нагревании образцов.

На основании данных о прочности и твердости образцов были отобраны составы (таблица 2) для проведения дальнейших исследований.

Таблица 2. Составы и свойства композиционных материалов

Наполнители	σ сжатия, МПа	Твердость (Шор, А)
15%фарф.+15%корунд+25%слюда	49,6	95,5
25%SiC+30%слюда+15%фарф.	46,7	84,4
50%корунд	40,6	93,4
35%фарф+40%SiC	47,3	82,4
10%SiC+15%корунд+30%фарф	43,7	76,6
25%BC ₄ +35%SiC	74,9	76,0
50%фарф+25%SiC	51,5	93,7
30%фарф+10%слюды+10%SiC+20%BC ₄	39,0	96,2

Наиболее высокий показатель прочности был получен у образцов, наполненных смесью карбидов бора и кремния, однако показатель твердости у этих образцов заметно ниже, чем у всех остальных. Это можно объяснить недостаточной степенью наполнения в виду практической невозможности получения высоконаполненных образцов на основе ПМС без использования разбавителей или растворителей.

Термостойкость образцов определяли путем их нагревания в муфельной печи до 700-800 оС со скоростью 25 оС в минуту. Каждый раз при повышении температуры в печи на 100 оС производили выемку образцов и определяли потерю массы. При достижении 800 оС образцы подверглись выдержке при данной температуре в течение 2 часов, однако существенных изменений массы образцов не наблюдалось. Полученные данные представлены на рисунке 2.

Из рисунка 2 видно, что, независимо от вида наполнителей, их введение в виде смесей в состав композиционных материалов привело к значительному повышению термостойкости. Это обусловлено тем, что в работе применялись термостойкие наполнители. К тому же использование в качестве связующего реакционноспособной полиметилсилоксановой смолы, вероятно, привело к ее физической адсорбции или хемосорбции на поверхности наполнителей, что способствовало повышению как прочностных свойств, так и термостойкости композиционных материалов.

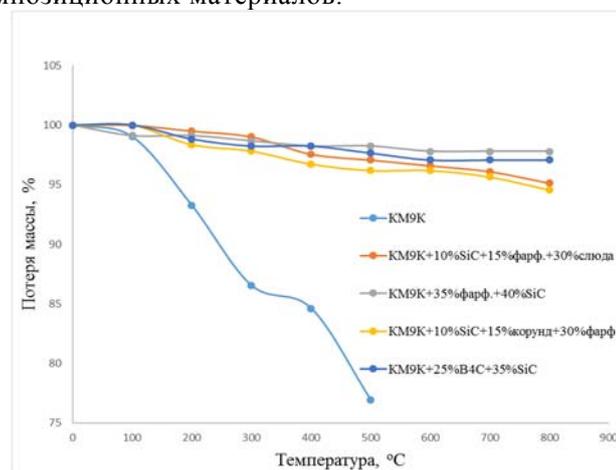


Рис. 2. Термогравиметрические кривые композиций

Таким образом, проведенные исследования позволили установить положительное влияние термостойких дисперсных наполнителей на свойства ПМС и определить наиболее перспективные составы наполнителей для получения термостойких композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками. В ходе дальнейшей работы планируется более детальное изучение механизма взаимодействия ПМС с выбранными наполнителями, а также подбор эффективных модифицирующих добавок для создания высокопрочного термостойкого связующего и композиционных материалов на основе полиметилсилоксановой смолы.

Клюшников Сергей Александрович, магистрант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кочетков Александр Иванович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Морозова Марина Романовна, студентка кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. - М.: ГНТИХЛ, 1955. - 520 с.
2. Берлин А. А. Современные полимерные композиционные материалы (ПКМ) //Сталь. – 1995. – Т. 35. – С. 2.
3. Воробьев А. Кремнийорганические смолы //Компоненты и технологии. – 2004. – №. 37. – С. 174-175.
4. Солнцев С. С., Гращенков Д. В., Исаева Н. В. Высокотемпературные композиционные материалы для перспективных изделий авиа-и машиностроения //Конверсия в машиностроении. – 2004. – №. 4. – С. 60-64.

*Klyushnikov Sergey Aleksandrovich**, *Kochetkov Aleksandr Ivanovich*, *Morozova Marina Romanovna*

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

* e-mail: ser.kl@mail.ru

OPTIMIZATION OF DISPERSED PHASE COMPOSITION TO CREATE HEAT-RESISTANT AND HIGH-STRENGTH COMPOSITES BASED ON POLYMETHYLSILOXANE RESIN

Abstract

The effect of various dispersed fillers on organosilicon binder to obtain a heat-resistant and high-strength composite material has been investigated.

Key words: polymethylsiloxane resin, composite materials, fillers, modification.

УДК 678.6

Н. В. Костромина*, Нгуен Ван Нган, В.С. Осипчик

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛОПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе проведены исследования влияния наномодификатора на основе порошка меди и углеродных нанотрубок на процессы отверждения и свойства эпоксидного олигомера. Показано, что высокая активность модификатора позволяет при введении сверхмалых концентраций влиять на структуру полимера. Установлен эффективный диапазон работы углеродных нанотрубок и порошка меди.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, наномодификаторы, углеродные нанотрубки, отверждение.

В ходе формирования трехмерной сетки полимера процесс полимеризации в присутствии наполнителя протекает иначе, чем при отсутствии границы раздела. Наличие сильно развитой поверхности наполнителя на начальной стадии реакции может приводить к возрастанию скорости обрыва реакционных цепей на поверхности наполнителя, в результате чего густота сетки уменьшается и сетка становится более дефектной. Очевидно, что поверхность наполнителя в этом случае играет роль своеобразного ингибитора при формировании сетки. На более глубоких стадиях, по-видимому, действует уже другой механизм, также приводящий к дефектности. Вследствие адсорбции растущих цепей полимера на поверхности наполнителя происходит значительное уменьшение их подвижности, отражающееся как на скорости роста, так и на скорости обрыва. Все эти факторы способствуют возникновению более дефектной структуры [1, 2].

Влияние твердой поверхности на кинетику процесса может выразиться и в ускорении роста цепи вследствие затруднения реакций обрыва или полимеризации из-за уменьшения подвижности молекул в граничном слое. Процесс может сильно замедляться, если снижается подвижность молекул в адсорбционном слое. При введении наполнителя изменяются молекулярно-массовое распределение и скорость полимеризации. Было обнаружено, в частности, повышение начальной скорости полимеризации, уменьшение индукционного периода [3]. Введение наполнителя оказывает влияние на концентрацию полимера, при которой в системе образуется сплошная трехмерная сетка, обладающая высокоэластическими свойствами. Наблюдаемые эффекты объясняются изменением подвижности молекул при введении наполнителя.

Активность наполнителя обусловлена тем, что частицы наполнителя на молекулярном уровне взаимодействуют с наполняемой средой на границе раздела с образованием дисперсионной среды (полимера), расходуемой на формирование оболочек, переводится в особое двухмерное состояние с повышенными механическими свойствами по сравнению с обычным трехмерным

состоянием наполняемого тела. Доля находящейся в двухмерном состоянии наполняемой среды возрастает с повышением дисперсности (поверхности) частиц наполнителя при данном объемном содержании, причем оптимум дисперсности находится в области коллоидных размеров частиц, т. к. при дальнейшем повышении дисперсности исчезает граница между двумя фазами.

Обладая большой свободной поверхностью, наполнители вступают в контакт с функциональными группами эпоксидных полимеров. При этом появляются силы адгезии, обеспечивающие прочное соединение зерен наполнителя с полимером.

Следует ожидать, что роль физического структурообразования особенно заметно должна проявляться при формировании эпоксидных полимеров в присутствии высокодисперсных минеральных наполнителей. В этом случае частицы наполнителя могут принимать активное участие в процессах сшивания, образуя дополнительные узлы сшивок физической природы. При достаточно высокой концентрации дисперсной фазы наполнитель образует сплошную пространственную физическую сетку коагуляционного типа, формирование которой определяет общий уровень структурированности системы на начальных стадиях отверждения. Влияние наполнителей на формирование сетчатых структур на основе реакционноспособных олигомеров носит неоднозначный, часто противоречивый характер и во многом определяется особенностями адсорбционного и хемосорбционного взаимодействия функциональных групп с поверхностью наполнителя. Это может оказывать существенное влияние на кинетику и механизм процессов, лежащих в основе формирования химической сетки.

В настоящее время весьма перспективным способом эффективного регулирования свойств полимерных материалов является введение нанодисперсных модификаторов. Цель работы – оптимизация составов и исследование структуры модифицированных углеродными нанотрубками

(УНТ) с удельной поверхностью 277 м²/г и порошком Cu дисперсностью от 50 нм до 10 мкм систем холодного отверждения на основе ЭД-20. Углеродные наноструктуры, вступая во взаимодействие с эпоксидной матрицей, регулируют свойства композиций; нано- и микродисперсные частицы меди способны оказывать структурирующее действие и обладают рядом присущих им особенностей. Модификаторы вводили перемешиванием на высокоскоростной мешалке и обработкой ультразвуком в виде суперконцентрата в ЭД-20.

При обработке ультразвуком суперконцентратов на основе наноструктур и эпоксидного олигомера наблюдалось быстрое повышение температуры в системе, что, по-видимому, связано с кавитационным разрушением наноструктур, происходящим под действием ударных волн. Установлено оптимальное время обработки ультразвуком суперконцентратов на ультразвуковом диспергаторе МОД МЭФ 91 (5-6 мин, навеска 10 г), которое является достаточным для получения седиментационно устойчивой системы: слой ЭД-20

на поверхности частиц препятствует их взаимодействию. Внешний вид на просвет суперконцентрата, нанесённого на стеклянную подложку, при хранении в течении 30 суток не изменился. При увеличении времени воздействия ультразвука не удавалось получить однородную структуру суперконцентрата - происходила коагуляция дисперсной фазы, на границе которой возможно образование микродефектов.

Реакция отверждения ЭД-20 в присутствии аминных отвердителей идёт с раскрытием эпоксигруппы и образованием гидроксильной группы. Данные термогравиметрического анализа (ТГА), термомеханического и золь-гель анализа образцов ЭД-20 + аминный отвердитель свидетельствуют о неполном прохождении реакции отверждения, связанном, по-видимому, с особенностями процессов отверждения ЭД-20 алифатическими аминами: стерическим фактором, препятствующем конверсии эпоксигрупп. В таблице 1 представлена температура стеклования (T_с) и плотность сшивки (ρ_с) систем холодного отверждения на основе ЭД-20.

Таблица 1. Влияние модифицирующих систем на параметры структурной сетки материалов на основе ЭД-20

Модификатор	T _с , °C ТГА / термомеханический метод	ρ _с * 10 ⁻³ , моль/см ³ термомеханический метод / золь- гель анализ
Без модификатора	51 / 56	3,5 / 3,8
0,001 мас.ч. УНТ	62 / 68	5,3 / 5,7
0,002 мас.ч. УНТ	65 / 70	5,0 / 5,2
+ 1 мас.ч. Cu	68 / 74	5,2 / 5,6
+ 2 мас.ч. Cu	70 / 78	5,5 / 5,8
0,005 УНТ	67 / 70	6,1 / 5,8

Показано, что модификация ЭД-20 системой УНТ+Cu способствует повышению температуры стеклования и плотности сшивки. Несколько завышенные значения температуры стеклования, определённые термомеханическим методом, обусловлены низкой чувствительностью датчика консистометра Хепплера.

По содержанию гель-золь фракции в зависимости от содержания углеродных трубок и порошка меди методом экстракции в среде ацетона в аппарате Соклет была оценена степень отверждения эпоксидных материалов. Данные исследований представлены на рис. 1.

Исходный состав – ЭД-20, отверждённая алифатическими аминами (система холодного отверждения) – имеет низкую степень отверждения, о чём свидетельствует содержание гель-фракции около 80 %. Подобные значения характерны для холодных систем отверждения: образуется высокомолекулярный полимер, стерические затруднения, возникающие из-за застекловывания матрицы, способствуют образованию неоднородной

структуры. Установлено, что в присутствии системы УНТ+Cu реакция отверждения протекает наиболее полно, что способствует повышению содержания гель-фракции.

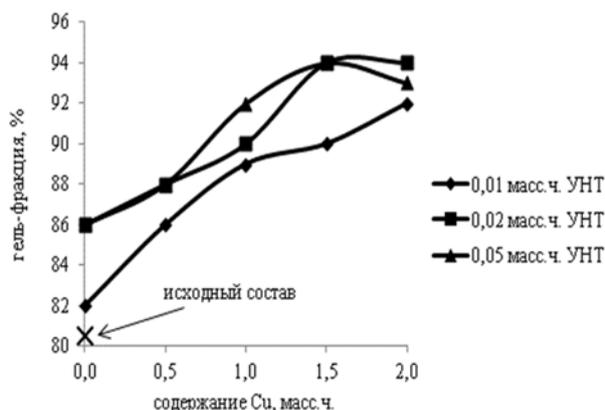


Рис. 1. Зависимость гель-фракции от содержания Cu в системах на основе ЭД-20

Связать активность поверхности порошка меди с возможностью образования поверхностных комплексных соединений позволяет наличие у поверхности атомов переходных металлов низкоэнергетических *d*-орбиталей. При этом возможно участие *d*-электронов в химической связи металла с адсорбированными молекулами - взаимодействием с эпоксициклом и образованием оксониевого иона.

Модификация эпоксидной матрицы порошком меди позволяет влиять на кинетику структурирования и свойства благодаря возможности образования в полимерной матрице координационных центров, оказывающих ориентирующее действие на макроцепи, а также за счёт возникновения между атомами металлов, координационно-связанных с макромолекулами, специфических взаимодействий медного порошкообразного наполнителя и эпоксидной смолы с образованием хелатных соединений, содержащих центральную частицу – комплексообразователь и координированные вокруг неё лиганды.

Свойства металлополимеров определяются многими факторами: природой полимера и металлического наполнителя, размером частиц, способом получения и др. Металлополимеры, по сравнению с исходными полимерами, обладают более высокой прочностью, термостойкостью и

теплопроводностью. При этом частицы наполнителя образуют токопроводящую структуру, и перенос заряда осуществляется через контакт металл-металл.

Металлополимеры с использованием *Cu* относительно дешевы, доступны и заменяют цветные и драгоценные металлы при изготовлении подшипников, втулок, вкладышей и других изделий с высокой теплопроводностью и низким температурным коэффициентом линейного и объёмного расширения. Они могут применяться как электропроводящие клеи, герметики и защитные лакокрасочные покрытия (от коррозии и действия микроорганизмов), при ремонте и восстановлении металлообрабатывающего оборудования, восстановления различных деталей, заделки дефектов поверхности (макропоры, трещины, сколы).

Металлополимеры с использованием *Cu* можно использовать при ремонте и восстановлении металлообрабатывающего оборудования – для ликвидации дефектов литья и сварных швов, восстановления валов в подшипниковых соединениях, при восстановлении отдельных элементов в металлообрабатывающем оборудовании, для полной герметизации, устранении течи при водо-, газо- и нефтеснабжении, эффективно использование металлополимеров для устранения микро- и макропористости литья.

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Нгуен Ван Нган, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Осипчик Владимир Семёнович, профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Simchaemail S., Dotan A., Kenigemail S., Dodiukemail H. Characterization of Hybrid Epoxy Nanocomposites // *Nanomaterials*. – 2012. – № 2(4). – P. 348-365.
2. Nanocomposites based on polyurethane or polyurethane-epoxy hibrid resins prepared qvoiding isocyanates: пат. US 2007/0135588 A1 США. № 10/567945; заявл. 13.08.2004; опубл. 14.06.2007.
3. Костромина Н.В., Фам Куанг Тхуан, Чунг До Динь, Осипчик В.С. Влияние наномодификаторов на свойства эпоксидных композитов // *Пластические массы*. – 2011. – № 6. – С. 43-48.

*Kostromina Natalya Vasilievna**, *Nguyen Van Ngan*, *Osipchik Vladimir Semenovich*

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

* e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

REGULATION OF PROCESSES OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF EPOXY METAL-POLYMER MATERIALS

Abstract

In the work investigated the effect of nano-modifier on the basis of powder of copper and carbon nanotubes on the curing and properties of epoxy oligomer. It is shown that high activity of the modifier allows the introduction of ultra-low concentrations affect the structure of the polymer. Set effective range of carbon nanotubes and copper powder.

Key words: epoxy oligomers, nano-modifiers, carbon nanotubes, structuring.

УДК 691.16

Н. В. Костромина*, С.А. Сербин, Викт. А. Сабинин, Вяч. А. Сабинин

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ РЕЗИНОПОЛНЕННЫХ БИТУМНЫХ ВЯЖУЩИХ

В исследовании приводится способ решения проблемы утилизации шин путем их использования в процессе модификации дорожного вяжущего. Рассмотрены вопросы повышения качества битумных вяжущих путем их модификации с использованием комплексного полимерного модификатора. Представленные результаты подтверждают возможность сохранения стабильности свойств модифицированного резинонаполненного битумного вяжущего в процессе его эксплуатации и перспективу задачи утилизации отработанных шин.

Ключевые слова: битум, резинонаполненные вяжущие, комплексный модификатор, резиновая крошка.

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных свойств нашли широкое применение в различных областях народного хозяйства. Кроме того, большие масштабы производства и низкая стоимость делают их незаменимыми при сооружении автомобильных дорог. Именно поведение битума, как самого «слабого звена» системы, определяет состояние уложенного асфальто-бетонного покрытия. Выделяют этап старения битумных вяжущих под действием окружающей среды, т.е. «долговременное старение», когда начинают появляться усталостные трещины. К числу основных факторов, вызывающих старение, относят взаимодействие компонентов битума с кислородом воздуха и водой, температурные колебания, каталитическое действие поверхностей минеральных материалов и металлоорганических соединений битума, воздействие инфракрасного и ультрафиолетового излучения, механические нагрузки.

Химические процессы, протекающие при старении битумов, являются основой изменения его свойств. Необратимые изменения состава и свойств битумов вызываются испарением летучих компонентов в тонком поверхностном слое, которое обусловлено температурой и вязкостью битума, полимеризацией, связанной с воздействием катализаторов (металлов и минеральных материалов) и температуры, оксиполимеризацией компонентов под действием светового излучения,

поликонденсацией соединений с отщеплением водорода и образованием воды.

Перспективным направлением регулирования свойств битумного вяжущего является введение в него комплексного модификатора на основе резиновой крошки [1, 2]. Основной модифицирующий эффект от применения модификатора на основе резиновой крошки заключается в расширении температурного интервала эксплуатации битумных вяжущих.

При деструкции резины может происходить разрушение сульфидных мостиков с образованием макрорадикалов, способных образовывать сетку химических связей: $\equiv\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}\equiv \rightarrow 2 \equiv\text{C}-\text{S}^*$. За счёт частиц резины, связанных в структурную сетку между собой и с компонентами модифицированного битумного вяжущего, у резинонаполненных битумных вяжущих наблюдается более высокая температуру размягчения, что, в свою очередь, снижает колееобразование в асфальтобетонах. Модификация битумного вяжущего резиновой крошкой и комплексным модификатором приводит к существенному увеличению его эластичности, а это особенно важно при эксплуатации асфальтобетонных покрытий в условиях отрицательных температур. При этом пенетрация модифицированного резинонаполненного битумного вяжущего при 0 °С повышается на 50 % (таблица 1).

Таблица 1. Свойства битумных вяжущих на основе битума нефтяного дорожного марки БНД 60/90

Наименование показателя, единица измерения	исходный битум	резинонаполненный битум + комплексный модификатор
Глубина проникания иглы при 25 °С, 0,1 мм	60	63
при 0 °С, 0,1 мм	20	30
Температура размягчения по кольцу и шару (КИШ), °С	47	72
Изменение температуры размягчения после прогрева T = 163 °С в течение 5 ч, °С	5	4

Из приведенных результатов видно, что резинонаполненные модифицированные битумные вяжущие обладают повышенной теплостойкостью и соответствуют требованиям, предъявляемым к полимерно-битумным дорожным вяжущим (по ГОСТ 52056-2003). Составы получали по технологии, максимально приближенной к технологии получения асфальтобетонов.

Следует отметить, что резиновый порошок довольно плохо смачивается битумным вяжущим, и без использования комплексного модификатора не удалось получить однородный состав (однородность битумных вяжущих определяли по ГОСТ 52056-2003). Эффективное совмещение резиновой крошки и битумного вяжущего достигается за счёт введения реакционноспособных модификаторов: полисилоксан-полиоксиалкиленовых блок-сополимеров и глицидилсодержащих полиэфиров.

Недостаток резиновой крошки – её низкая поверхностная активность, что проявляется в несмачиваемости поверхности резины битумным вяжущим и склонности частиц резины к агломерации. Высокие адгезионные свойства обеспечиваются введением в состав вяжущего кремнийорганических блок-сополимеров, которые оказывают влияние на равномерное распределение резиновой крошки в битумном вяжущем. Являясь адсорбционными пластификаторами при малых дозировках они «разжижают» – пластифицируют структуру битумного вяжущего, понижая их структурную вязкость. Механизм пластифицирования матрицы, по-видимому, носит межструктурный характер и заключается в образовании на поверхности раздела мономолекулярных слоев, облегчающих подвижность надмолекулярных структур вяжущего.

Резиновый порошок придает жёсткость связующему веществу и повышает упругость (уровень обратимой деформации) в тех диапазонах температур, в которых происходит эксплуатация дорожного покрытия, что позволяет снизить чувствительность дорожного покрытия к температуре и повысить устойчивость к остаточной деформации (образование колеи) и усталостную прочность. Основной причиной использования резиноасфальта в горячих асфальтовых смесях является возможность значительного улучшения их инженерных характеристик по сравнению с обычным асфальтом для дорожного покрытия.

В существующих нормативах на дорожные битумы есть показатель, косвенно характеризующий его способность сохранять свои свойства длительное время в условиях эксплуатации – изменение температуры размягчения после прогрева при $T = 163\text{ }^{\circ}\text{C}$ (таблица 1). При термостарении битумных вяжущих наблюдаются следующие процессы: происходит улетучивание легких фракций, результатом которого является концентрация тяжелых компонентов, охрупчивание, и термоокисление по радикальному механизму. В результате этих факторов температура размягчения

битумных вяжущих, как модифицированных, так и не модифицированных увеличивается на 4-5 $^{\circ}\text{C}$, что соответствует нормативным характеристикам. Однако мы считаем, что выводы о стабильности битумных вяжущих при эксплуатации основываются на ускоренной методике, которая моделирует влияющие на долговечность материала внешние факторы. В связи с этим, в работе наряду с нормативными методиками применяли метод длительного старения, который, по-нашему мнению, более приближен к реальным условиям эксплуатации материалов на основе битумных вяжущих. Изменение массы образцов оценивали после воздействия УФ облучения при 80 $^{\circ}\text{C}$ в течение 180 ч (рис. 1).

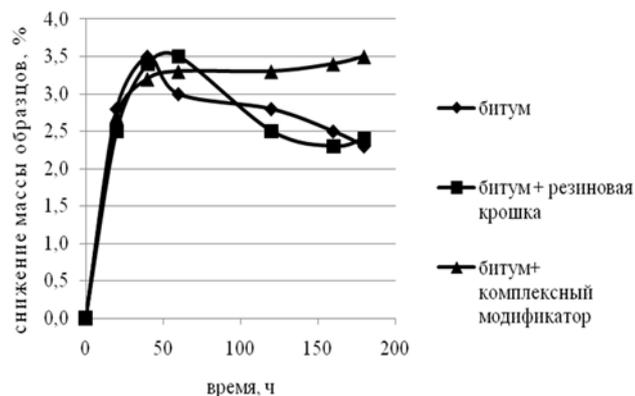


Рис. 1. Изменение массы образцов битумного вяжущего от времени воздействия УФ облучения при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Анализ полученных данных показал, что снижение массы образцов в результате выделения летучих продуктов деструкции при УФ облучении незначительно и не превышает 3,5 %.

При термостарении битумных вяжущих при воздействии УФ облучения происходит улетучивание лёгких фракций, приводящее к снижению массы образцов – термодисцилляция. В то же время, процессы термоокисления сопровождаются увеличением массы. В связи с этим результат изменения массы образцов в процессе старения сложно оценить, и для оценки старения битумных вяжущих в качестве критерия устойчивости было выбрано изменение относительного удлинения при разрыве.

Характер кривых изменения относительного удлинения при разрыве, представленный на рис. 2, одинаковый, снижающийся для немодифицированного и модифицированного резиновой крошкой битумного вяжущего в результате действия термодисцилляции и термоокисления.

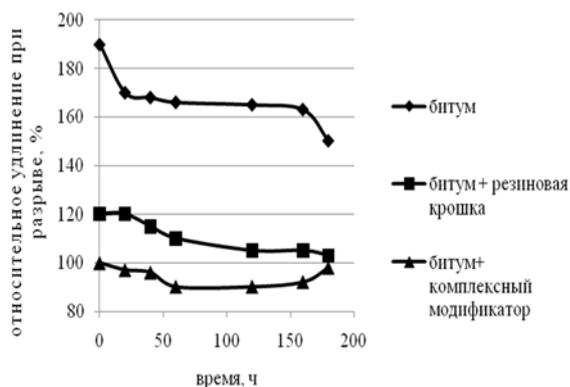


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при разрыве от времени воздействия УФ облучения при $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Незначительное изменение относительного удлинения при разрыве немодифицированного битума объясняется высоким начальным значением этого показателя. По-видимому, при положительной

температуре высокие значения удлинения образцов битума сохраняются, несмотря на улетучивание лёгких фракций. Введение комплексного модификатора приводит к меньшей интенсивности старения битумного вяжущего, то есть замедляется скорость снижения относительного удлинения при разрыве. Модифицирующая добавка «работает» в системе как структурообразователь и приводит к снижению деформационных характеристик.

Таким образом, использование реакционноспособных компонентов позволяет не только использовать все преимущества резиновой крошки, активируя её поверхность для равномерного распределения в битумном вяжущем, но и повысить термостабильность резинонаполненного битумного вяжущего с одновременным сохранением его эластичности, в том числе и при отрицательных температурах.

Костромина Наталья Васильевна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сербин Сергей Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сабинин Виктор Александрович, магистрант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сабинин Вячеслав Александрович, магистрант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

- Осипчик В.С., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Ивашкина В.Н., Аристов В.М., Сербин С.А. Повышение эксплуатационных свойств резинонаполненных битумных вяжущих // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т.19. – №8. – С. 50-54.
- Лихтерова Н. М., Дуров О. В., Накипова И. Г., Васильев Г. Г., Гаврилов Н. Г. Повышение термостабильности дорожных битумов // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – №3. – С. 7-16.

Kostromina Natalya Vasilievna, Serbin Sergey Alexandrovich, Sabinin Viktor Alexandrovich, Sabinin Vyacheslav Alexandrovich*

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

* e-mail: kostroma2008loko@rambler.ru

THE STUDY OF PROCESSES OF DESTRUCTION OF THE RUBBER-FILLED ASPHALT BINDERS

Abstract

The study provides the way to solve the problem of waste tires through the process of modifying a road binder. Considered to improve the quality of asphalt binders by modifying them with the use of a complex of polymeric modifier. The presented results confirm the possibility of preserving the stability properties of the modified bitumen binder residentialien in the process of its operation and future challenges of recycling waste tires.

Key words: bitumen, rubber-filled binders, complex modifier, rubber crumb.

УДК 620.179

В.С. Кох-Татаренко, С. С. Никулин, Н. П. Жуков *, А.И. Кочетков **

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

392620, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106.

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru** e-mail: kolts@muctr.ru

МЕТОД И ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

Тепловые методы неразрушающего контроля (НК) и диагностики позволяют определять качество исследуемых материалов и изделий по их теплофизическим характеристикам (ТФХ) и обладают высокой оперативностью и информативностью, широкими функциональными возможностями. Наиболее сложной и важной задачей при создании нового теплового метода неразрушающего контроля является разработка физико-математических моделей, адекватно описывающих теплофизические процессы в объектах контроля. В данной работе даны описания неразрушающего метода теплофизического контроля и реализующей его измерительной системы (ИС).

Ключевые слова: методы неразрушающего контроля, теплофизические процессы.

ИС включает в себя сменные измерительные зонды (ИЗ), блок усилителей, измерительно-вычислительное устройство (ИВУ), персональный компьютер (ПК) и периферийные устройства (рис. 1). ИЗ состоит из круглого плоского нагревателя (Н) постоянной мощности, встроенного в подложку зонда, и трех термоэлектрических преобразователей (ТП). В состав ИВУ входят: аналого-цифровой преобразователь (АЦП); микропроцессор на базе 16-битного микроконтроллера с тактовой частотой 11 МГц; блок стабилизированного питания (БП); устройства ввода-вывода информации, набор цифровых, аналоговых и релейных портов и т.д. В качестве ПК используется IBM-совместимый компьютер.

Принцип работы ИС. Тепловое воздействие на исследуемое тело с равномерным начальным температурным распределением осуществляется с помощью нагревателя, выполненного в виде тонкого диска радиусом R . Начальное температурное распределение контролируется тремя термопарами – в центре нагревателя и на расстояниях r_1 и r_2 от центра. Сигнал с ИЗ поступает на АЦП ИВУ и затем в микропроцессор, где обрабатывается по определенной программе. В процессе проведения эксперимента регистрируются термограммы, т.е. зависимости избыточной температуры T (или температуры изделия T^*) от времени. Конструкцией и программным обеспечением ИС предусмотрены возможности фиксировать термограммы как на стадии нагрева, так и на стадии остывания после отключения нагревателя.

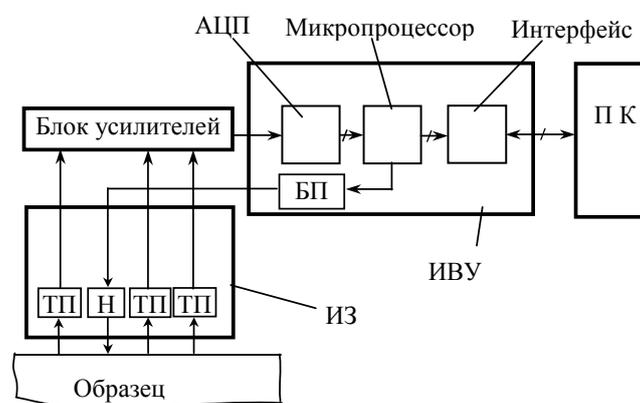


Рис. 1. Структурная схема ИС

На каждой термограмме, зафиксированной при нагреве и остывании, можно выделить несколько участков, соответствующих различным состояниям температурного поля. Так, для термограммы, зафиксированной центральной ТП при исследованиях на политетрафторэтилене (ПТФЭ), характерны семь участков (рис. 2).

Первому участку термограммы соответствует одномерное температурное поле в исследуемом изделии. Тепловые потоки, поступающие в изделие и ИЗ, изменяются во времени, так как между нагревателем и образцом имеется термическое сопротивление и нагреватель обладает инерционностью. Второму участку термограммы отвечает одномерное температурное поле в изделии, но процесс проходит стадию регуляризации. Третьему участку термограммы соответствует двухмерное температурное поле в изделии, поскольку нельзя пренебречь распространением тепла в радиальном направлении. Четвертому участку термограммы соответствует тепловой процесс, вышедший на стадию регуляризации. В исследуемом изделии формируется

полусферическое одномерное температурное поле. На пятом участке нарушаются условия полуограниченности исследуемого тела.

После отключения нагревателя, можно выделить шестой участок термограммы, тепловой процесс в котором проходит стадию регуляризации, и седьмой участок, где тепловой процесс изменяется.

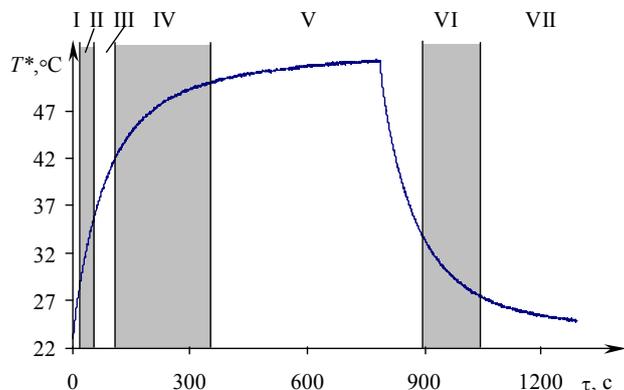


Рис. 2. Экспериментальная термограмма для изделия из ПТФЭ

Участки II, IV и VI – рабочие, так как возможно однозначно определить значения ТФХ в зависимости от параметров аналитических моделей, описывающих термограмму на данных температурно-временных интервалах, используя

регулярные тепловые режимы на моделях плоского и сферического полупространств [1, 2]. Расчетное выражение, описывающее термограмму на участке II и отвечающее одномерному температурному полю в стадии регуляризации:

$$T = \frac{2q\sqrt{\tau}}{(\varepsilon + \varepsilon')\sqrt{\pi}} - \frac{qc_H}{(\varepsilon + \varepsilon')^2}, \quad (1)$$

где q – тепловой поток, Вт/м²; τ – время, с; c_H – теплоемкость нагревателя, Дж/(кг·К·м²); $\varepsilon, \varepsilon'$ – тепловые активности исследуемого материала и материала подложки зонда, (Вт·с^{0,5})/(м²·К).

Расчетное выражение, описывающее термограмму на участке IV:

$$T = -\left(\frac{qR^2(r-R)}{\sqrt{\pi}\sqrt{a}r(\lambda+\lambda')} + \frac{qR^3(\varepsilon+\varepsilon')}{\sqrt{\pi}r(\lambda+\lambda')^2} \right) \frac{1}{\sqrt{\tau}} + \frac{qR^2}{(\lambda+\lambda')r}, \quad (2)$$

где λ, λ' – теплопроводности исследуемого материала и материала подложки зонда, Вт/(м·К).

Расчетное выражение для участка VI:

$$T = \frac{qR^3(\varepsilon+\varepsilon')}{r\sqrt{\pi}(\lambda+\lambda')^2} \left(\frac{(r-R)(\lambda+\lambda')}{\sqrt{a}R(\varepsilon+\varepsilon')} + 1 \right) \frac{1}{\sqrt{\tau}}. \quad (3)$$

При $r = R$: $T = \frac{(\varepsilon + \varepsilon')qR^2}{(\lambda + \lambda')^2\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{\tau}}$.

Таблица 1. Найденные ТФХ для каждого из рассмотренных вариантов

№	Теплофизические характеристики				
	$\varepsilon,$	$\lambda_1,$	$\lambda_2,$	$\lambda_3,$	$\lambda_{ср},$
1	730,1	0,289	0,257	0,257	0,272
2	653,9	0,264	0,273	0,260	0,270
3	688,0	0,285	0,262	0,258	0,273
4	697,3	0,272	0,263	0,266	0,271
5	655,2	0,293	0,259	0,264	0,276
6	748,5	0,274	0,275	0,281	0,281
7	738,4	0,288	0,261	0,259	0,274
8	744,3	0,269	0,268	0,275	0,276
9	683,8	0,284	0,259	0,258	0,271
10	720,0	0,277	0,274	0,270	0,278

Определение значений тепловой активности ε и теплопроводности λ материалов по моделям, описывающим термограмму на участках II, IV и VI, детально изложено в работе [1].

В таблице 1 приведены результаты определения ТФХ ПТФЭ в десяти опытах по трем термограммам, снятым при помощи ИС, снабженной зондом с круглым нагревателем постоянной мощности, на стадии нагрева. Условия опыта: радиус нагревателя 4 мм; мощность на нагревателе 1,01 Вт; временной

шаг измерения температуры 0,5 с; начальная температура экспериментов изменялась в диапазоне 14 – 20 °С. Для определения ТФХ использовали образец в виде диска из ПТФЭ со степенью кристалличности 60 %. Геометрические размеры образца: диаметр – 100 мм; толщина – 25 мм.

Сравнение полученных результатов со справочными данными показало, что относительная погрешность определения ε и λ на стадии нагрева не превышает 8 %, что хорошо согласуется с

результатами оценки случайных и систематических погрешностей многомодельного метода определения ТФХ с учетом полученных аналитических условий, определяющих границы надёжного их определения и рекомендаций для снижения случайных погрешностей за счет выбора режимных и конструктивных характеристик ИС [2, 3].

Следует отметить возможность данного метода НК регистрировать структурные переходы в полимерах, сопровождающиеся тепловыми эффектами, и не учитывать их влияние на результат определения значений ТФХ, что также повышает точность [4].

Кох-Татаренко Вадим Станиславович, студент 4 курса Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Никулин Сергей Сергеевич, к.т.н., старший преподаватель кафедры «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Жуков Николай Павлович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Энергообеспечение предприятий и теплотехника» Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Кочетков Александр Иванович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

Литература

1. Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова. – Москва, 2004. – 320 с.
2. Estimation of systematic errors of the multimodel method for nondestructive determination of the thermophysical properties of solid materials / Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Antonov A. O. //Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014, T 87, №4. – С. 880- 887.
3. Evaluation of random errors of the multimodel method of nondestructive determination of the thermophysical properties of solid materials / Zhukov N.P., Mainikova N.F., Rogov I.V., Antonov A. O. //Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2014, T 87. – №6. – С. 1398. – 1406.
4. Майникова, Н.Ф. Измерительная система и метод неразрушающего контроля структурных превращений в полимерных материалах / Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2006, №1. – С. 56 - 61.

Koch- Tatarenko Vadim Stanislavovich, Nikulin Sergej Sergeevich, Zhukov Nikolaj Pavlovich, Kochetkov Alexander Ivanovich***

Tambov state technical University, Tambov, Russia

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

* e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru

** e-mail: kolts@muctr.ru

METHOD AND MEASURING SYSTEM FOR THERMAL CONTROL

Abstract

Thermal method of nondestructive testing and diagnostics can determine the quality of the test materials and products according to their thermophysical characteristics and have high efficiency and information content, greater functionality. The most difficult and important task when creating a new thermal method of nondestructive testing is to develop physical and mathematical models adequately describing thermal processes in the objects of control. In this paper descriptions are given of non-destructive thermal control method and implements its measuring system.

Key words: non-destructive testing method, thermal processe.

УДК: 678.675/126:621.893

В.С. Кох-Татаренко, Н.Ф. Майникова*, О.И. Кладовщикова, К.С. Пиминова, Ю.А. Шабалтас, Т.П. Кравченко**

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, Россия

392620, Тамбов, Советская, д.106

* e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru

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

125480, Москва, Миусская пл., д.9

** e-mail: kravchenkopolimer@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ АРМИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА

Представлено исследование пар трения применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов. Показана целесообразность введения в полиамид синтетических волокон Аримид.

Ключевые слова: пара трения, подшипник скольжения, полимерные композиционные материалы.

Повышение надёжности и долговечности машин является одной из проблем машиностроения. Экономическое значение этой проблемы очевидно, так как главной причиной выхода из строя машин является не их поломка, а износ подвижных сопряжений и рабочих органов под влиянием сил трения.

Задача, связанная с фрикционной нестойкостью и снижением теплонапряжённости узлов трения, может быть решена путем применения материалов, в которых в качестве матрицы используется термостойкий полимер, а в качестве наполнителя – высокопрочные волокнистые материалы армирующего и антифрикционного назначения. Введение такого рода наполнителей в полимеры приводит к упрочнению слоёв, расположенных за фрикционными. На поверхности раздела металла и композита создается промежуточный слой пленки с низкой прочностью на сдвиг [1].

Некоторые виды композитов со специальными свойствами в значительной степени зависят от выбора армирующего волокнистого наполнителя. Армированные полимерные материалы со специфическими механическими, физическими и другими свойствами получают, используя специальные волокна, к которым в основном относятся органические волокна. Армированные полимерные материалы с высоким уровнем механических свойств получают с использованием волокнистых наполнителей на основе высокопрочных, а также сверхпрочных и сверхмодульных волокон и нитей – парамидных, стеклянных, углеродных, карбидных, борных и других [2].

Композиционный полимерный материал, работающий в паре трения с металлом, должен обладать высокими показателями теплопроводности и термостойкости, жесткости и механической прочности. Композит должен быть устойчив к воздействию влаги, а также способен образовывать

устойчивые плёнки из продуктов износа с низким коэффициентом трения и высокой адгезией поверхности композита к таким плёнкам. Для полимера, работающего в паре трения с металлом, когда затруднен отвод выделяющейся теплоты из зоны трения, присутствует пластификация или химическая модификация поверхности. Ресурс подшипниковых соединений (качения и скольжения), в особенности для сельскохозяйственной техники, всегда ниже расчетного и находится соответственно в пределах 2300 – 3800 ч и 1200-1600 ч. Эти показатели явно недостаточны, так как в сравнении с импортной техникой они в 2-5 раз ниже.

Создать универсальный материал, работоспособный в узлах трения без смазки и обладающий широким спектром физико-механических, теплофизических и триботехнических свойств, является трудной задачей. Разработать материал с комплексом определенных свойств для конкретного узла трения стало возможным за счет применения композиционного подхода при формировании будущего материала.

В данной работе представлено исследование пар трения машин применительно к радиальным подшипникам скольжения, содержащим элементы конструкции из полимерных материалов. Процесс трения без смазки изучали на лабораторной установке в диапазоне давления 8 – 32 МПа и скорости скольжения 0,0035 – 0,02 м/с. Выбор данных режимных характеристик при фрикционных испытаниях пар трения обусловлен необходимостью передавать больше энергии с помощью компактных механизмов. Многие пары трения машин работают в тяжелых режимах трения, в условиях, когда смазка является нежелательной.

В работе выбрана схема испытаний с контактом по образующей. Эффективность функционирования лабораторной установки обеспечена применением

обобщенных условий эксплуатации применительно к радиальным подшипникам скольжения на модельных образцах. При исследовании зависимости коэффициента трения от давления и скорости скольжения в качестве контртела использовали ролик диаметром 60 мм, изготовленный из стали 45, термообработанной до твердости 42 – 45 HRC. Шероховатость рабочей поверхности металлического ролика характеризовалась параметром $R_a = 0,32 - 0,63$.

Исследованы антифрикционные свойства материалов на основе полиамида-12 (ПА12), в состав которого были введены синтетические волокна Аримид Т [3–5]. Благодаря способности формировать гладкую поверхность переноса (плёнку) с высокими антифрикционными свойствами ПА12 используется в производстве подшипников.

Однако, поскольку сдвиговая прочность плёнки из чистого полимера недостаточна, то без армирования она быстро удаляется с металлического контртела, что ведет к быстрому износу полимерной детали.

Выбор данного волокнистого наполнителя определялся его физико-механическими свойствами и химическим сродством с полимерной матрицей, при котором возможно возникновение эффекта самоармирования.

Образцы-колодочки для испытаний (размером 4x10x15 мм) из ПА12 и композита на его основе получали прессованием. Рабочую поверхность пластмассовых образцов шлифовали до получения ровной матовой поверхности.

Режим определения антифрикционных показателей: давление – 15 МПа; площадь контакта – 40 мм²; скорость скольжения – 0,02 м/с; путь трения – 9,4 м (табл. 2).

Ранее было показано, что твердость, разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве полимерного волокнистого наполнителя играют решающую роль при оценке износостойкости композита. Полученные данные свидетельствуют о том, что перечисленные свойства влияют на фрикционную стойкость ПА12, наполненного волокном Аримид Т. Достаточно большой размер армирующих волокон свидетельствует о том, что на прочностные свойства таких армированных материалов влияют и деформационные характеристики самого армирующего элемента. Кроме того, синтетическое волокно воздействует и на структуру полиамидной матрицы композита. Введение наполнителя увеличивает жёсткость ПА12, что связано с уменьшением подвижности сегментов макромолекул на поверхности наполнителя и усилением полимерной матрицы.

Таблица 1. Свойства материалов на основе ПА12

Материал	Твердость по Бринеллю, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение, МПа			Теплостойкость по Вика, °С нагрузка 10 Н	Коэффициент трения
			Растяжение	Сжатие	Изгиб		
ПА12	90	90	47	56	60	160	0,135
ПА12+10% Аримид Т	110	87	60	65	72	175	0,06

Таблица 2. Зависимость коэффициента трения от давления

Режим трения	Коэффициент трения при различных нагрузках Давление, МПа						
	8	10	15	20	25	30	32
ПА12	0,15	0,145	0,143	0,14	0,135	0,13	0,13
ПА12+10% Аримид Т	0,075	0,073	0,07	0,065	0,06	0,06	0,06

Полиамид-12 остается стабильным в высокотемпературных влажных средах и обладает отличными показателями скольжения и эластичности, что позволяет применять его для изготовления амортизаторов, втулок, роликов, поршней, деталей шнеков, колес, подвижных блоков.

Износ армированного ПА12 снижается по сравнению с износом исходного полимера, что объясняется доминированием термомеханических процессов при критических режимах трения без смазки, повышением прочности и уменьшением абразивного эффекта.

Деформационная теплостойкость наполненного композита на основе ПА12 возрастает, что

объясняется образованием более плотно упакованного пограничного слоя на поверхности волокна, армирующего полимер [4].

При тяжёлых (критических) режимах трения надмолекулярная структура полимера деформируется и кристаллиты становятся более мелкими, вследствие чего коэффициент трения уменьшается [5]. Коэффициент трения по стали армированного ПА12 ниже в 2 раза, чем у исходного материала (табл. 2).

Таким образом, показана целесообразность введения в полиамид-12 синтетических волокон Аримид Т с целью улучшения антифрикционных свойств применительно к радиальным подшипникам скольжения.

Кох-Татаренко Вадим Станиславович, студент 4 курса Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Майникова Нина Филипповна, д.т.н., профессор Тамбовского государственного технического университета, Россия, Тамбов.

Кладовщикова Ольга Игоревна, студентка 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Пиминова Ксения Сергеевна, студентка 3 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Шабалтас Юлия Андреевна, студентка 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., в.н.с. кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Дроздов, Ю.Н. Трение и износ в экстремальных условиях: Справочник / Ю.Н. Дроздов, В.Г. Павлов, В.Н. Пучков. – М.: Машиностроение, 1986. – 224 с.
2. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2015. – С. 249 – 264.
3. Кербер М.Л., Майникова Н.Ф., Воробьев Ю.В., Кравченко Т.П. Антифрикционный материал на основе ПА-12// Пластические массы. – 1985. – №10. – С.14-15.
4. Кербер М.Л., Майникова Н.Ф., Воробьев Ю.В., Кравченко Т.П. и др. Антифрикционные свойства ПА-12, армированного волокнистыми наполнителями // Пластические массы. – 1984. – №7. – С. 9-10.
5. Валецкая Н.Я., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Акутин М.С., Ткачева В.С. Переработка термопластов, наполненных полимерными волокнами // Пластические массы. – 1978. – №2. – С.38-39.

Koch-Tatarenko Vadim Stanislavovich, Mainikova Nina Filippovna, Kladovschikova Olga Igorevna, Piminova Kseniya Sergeevna, Shabaltas Julia Andreevna, Kravchenko Tatyana Petrovna***

Tambov State Technical University, Tambov, Russia

* e-mail: teplotehnika@nnn.tstu.ru

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

**e-mail: kravchenkopolymer@gmail.com

THE STUDY OF ANTIFRICTION PROPERTIES OF THE REINFORCED POLYAMIDE

Abstract

The research into machine friction pair related to plain journal bearings containing structural elements made from polymer materials is presented. Desirability of injection of synthetic fibers such as arimid is shown.

Key words : friction, plain bearer, polymer composite materials.

УДК 678.675.073

Д. В. Крамарев*, В. Г. Азаров, Н. М. Чалая, В. С. Осипчик

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

* e-mail: DKramarev@muctr.ru

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИИМИДОВ

В работе изучаются различные факторы, влияющие на реакцию имидизации полиамидокислоты, исследованы параметры, влияющие на физико-механические свойства получаемых полиимидных плёнок, а также показаны возможности модификации полиимидных материалов с целью улучшения физико-механических характеристик.

Ключевые слова: полиимиды, полиамидокислота, имидизация, эпоксидные смолы, композиционные материалы, модификация полимеров.

Анализ разработок в области создания полимерных композиционных материалов, которые сочетают в себе высокие физико-механические показатели, а также термоустойчивость, термостабильность, огнестойкость, химстойкость и способность противодействовать радиации и УФ излучению, показывают, что в качестве полимерной основы могут быть эффективно использованы полиимиды - полимеры из чередующихся ароматических и гетероциклических циклов. Целью настоящей работы является создание композиционного материала на основе полиимидной матрицы с повышенной эластичностью без потери основных эксплуатационных характеристик полиимидов.

Высокая термостойкость полиимидов связана со стабилизацией структуры и упрочнением связей за счёт эффектов сопряжения благодаря наличию неподеленной пары электронов у гетероатома в цикле (у азота) и атомов с высокой электроотрицательностью (кислород в карбонильных группах) [1]. Однако, несмотря на ряд несомненных достоинств полиимидов, они не лишены и ряда недостатков, среди которых сложность в переработке и низкое значение относительного удлинения при растяжении. Чтобы нивелировать эти недостатки, в настоящее время разрабатываются полиимидные материалы, содержащие «шарнирные» группы, повышающие гибкость макромолекул [2]. В настоящей работе в качестве преполимера использована полиамидокислота (ПАК), синтезируемая в ОАО «МИПП-НПО «Пластик» из диангидрида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты (ДФО) производства КНПО «Карболит» (г. Кемерово) и диамида дифенилового эфира резорцина (Диамин Р) производства ВНИПИМ (г. Тула). Схема реакции представлена на рисунке 1.

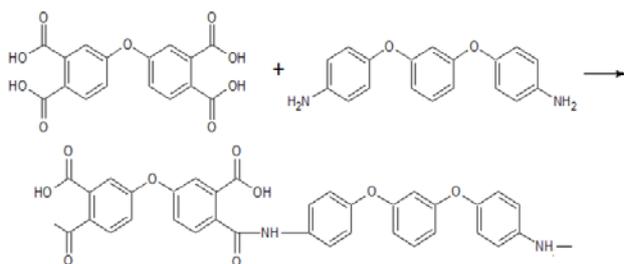


Рис. 1. Реакция получения полиамидокислоты

В качестве растворителя полученной полиамидокислоты использовался N,N-диметилформамид (ДМФА), в среде которого и проводился синтез. Конечный продукт синтеза - лак ПАК с массовой долей полиамидокислоты ~15% масс. Первой задачей, поставленной нами в ходе данной работы, был поиск оптимальной температуры для проведения реакции имидизации полученной полиамидокислоты с целью получения полиимида с высокими физико-механическими свойствами. Нами были сделаны плёнки ПАК методом полива (подложка - фторопласт). Раствор на подложке помещался в термошкаф при температуре 100оС с целью испарения избыточного количества растворителя. Полученные плёнки далее отдирались от подложки, зажимались в рамки из фторопласта и опять помещались в термошкаф при определенной температуре на 30 минут. При этом протекала реакция имидизации - получение полиимида из полиамидокислоты. Схема реакции имидизации представлена на рисунке 2.

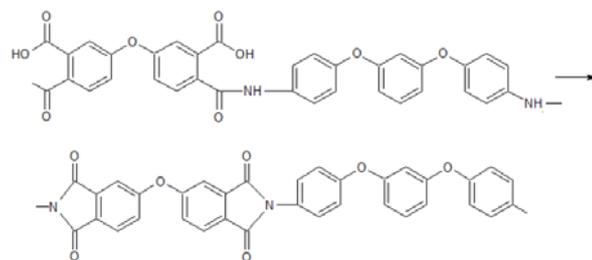


Рис. 2. Схема реакции имидизации

Полученные плёнки оценивались нами по физико-механическим характеристикам, таким как относительное удлинение при растяжении и прочность при растяжении. Полученные данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства плёнок ПИ

Температура циклизации плёнок, °С	Прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
150	64,9	7,1
180	64,3	6,8
200	70,0	7,2
220	61,8	8,3
250	66,2	11,9
270	71,2	12,0
300	66,8	10,3
320	65,6	9,6

Как видно из представленных в таблице 1 данных, прочность полученных плёнок мало зависит от температуры имидизации и находится на достаточно высоком уровне. Относительное удлинение при растяжении более чувствительно к температуре циклизации и повышается по мере ее возрастания до температуры 250-270°C. Циклизация ПИ при температурах, превышающих 270°C, приводит снова к снижению относительного удлинения плёнок при растяжении. Такой ход кривых связан, очевидно, с изменением молекулярной массы полимера в ходе имидизации и с протеканием на заключительных стадиях реакций структурирования, протекающих в зависимости от строения полимера на различную глубину.

Второй задачей, поставленной нами в ходе данной работы, было исследование возможности модификации полимерных полиимидных материалов с целью увеличения их относительного удлинения при растяжении. С этой целью нами были апробированы различные модификаторы, в числе которых были термоустойчивые эпоксидные смолы ЭТФ и Элад ТТ-27, моноглицидиловый эфир 2-этилгексанола (Лапроксид 301г), триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола (Лапроксид 703), олигоциклокарбонат марки Лапролат 301г. Все модификаторы были предоставлены компанией «Макромер» (г. Владимир). Модификаторы вводились в лак ПАК. Массовая доля модификатора рассчитывалась исходя из массы полиамидокислоты. Плёнки ПАК с различными модификаторами получали в термошкафу при температуре 100°C при выдержке 60 минут.

Стоит отметить, что положительный эффект удалось достигнуть, вводя в полиамидокислоту термоустойчивую эпоксидную смолу марки ЭТФ. В

остальных случаях наблюдалось резкое снижение прочностных характеристик, которое, по-видимому, связано с низкой совместимостью компонентов смеси. При добавлении модификаторов в концентрациях, превышающих 15% масс. относительно массы исходной ПАК, наблюдается заметное охрупчивание материала. Прочность при растяжении и относительное удлинение при растяжении полученных ПИ-плёнок представлены на рисунке 3.

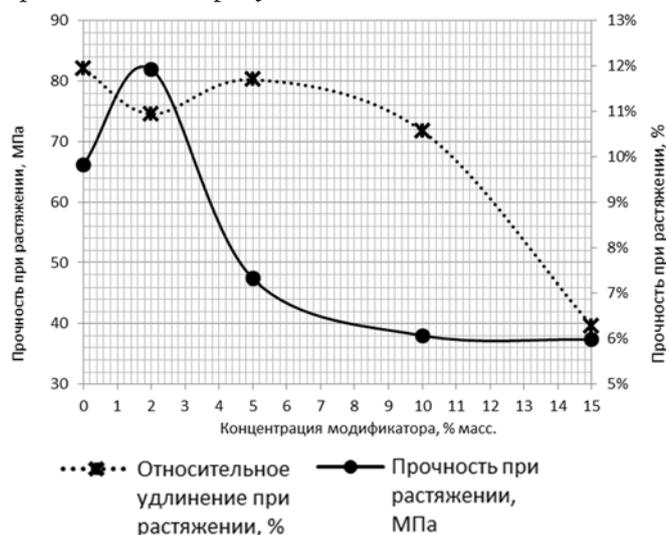


Рис. 3. Свойства плёнок ПИ при различном содержании ЭТФ

Из рисунка 3 видно, что оптимальное содержание смолы ЭТФ в композициях составляет 2% масс. Дальнейшее добавление смолы ЭТФ нецелесообразно, происходит резкое снижение прочности при растяжении. Полученные плёнки прозрачны, имеют золотистый окрас.

Крамарев Дмитрий Владимирович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Азаров Вячеслав Григорьевич, студент 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы.- СПб.: Профессия, 2006.- 624 с.
2. Светличный В.М. Термопластичные полиимиды для композиционных материалов: Автореф. дис. доктора техн. наук. — Санкт-Петербург, 2007.—43 с.

Kramarev Dmitry Vladimirovich, Azarov Vyacheslav Grigorievich, Chalaya Natalia Mihailovna, Osipchik Vladimir Semenovich*

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

* e-mail: DKramarev@muctr.ru

COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYIMIDES

Abstract. We study different factors influencing the reaction of imidization of PAA, studied the parameters affecting the physical and mechanical properties of the resulting polyimide films, as well as the possibilities of modification of polyimide materials to improve the physical and mechanical characteristics.

Key words: polyimides, PAA, reaction of imidization, epoxy resin, composite materials, modification of polymers.

УДК 678.7

К.В. Краснов*, Н.М. Чалая**, В.С. Осипчик***, А.А. Редькина ***

* ООО Поликом

142440, Московская обл., Ногинский район, ул. Ленина, д. 83

e-mail: k_krasnov@live.ru

** ОАО «МИПП-НПО «Пластик»

121059 Москва, Бережковская наб., д. 20

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ АНТИПИРЕНОМ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

В работе исследовалось влияние типа используемого полиолефинового эластомера на физико-механические свойства композиции. Оценено влияние состава композиции на прочностные свойства после термостарения.

Ключевые слова: полимерные материалы, полиолефиновые эластомеры, модификация, антипирен.

Термопластичные эластомеры (ТПЭ) являются технологически совместимыми с широким диапазоном других полимерных материалов. Смеси ТПЭ с термопластами характеризуются улучшенными свойствами по сравнению с исходными полимерами. Поэтому в промышленности использование таких смесей нашло широкое применение [1].

Однако, существенным недостатком смесевых композиций с применением термоэластопластов на основе стирольных блок сополимеров является их горючесть. Применение гидроксидов металлов (алюминия или магния) в качестве антипиренов не приводит к снижению горючести вследствие использования в композиции горючих пластификаторов (в основном парафиновых масел) [2].

Одним из способов решения данной проблемы является замена стирольных блоксополимеров в композиции на полиолефиновые эластомеры ТПЕ-О (этилен- α -олефиновые сополимеры и пропилен-этиленовые сополимеры).

При использовании в качестве антипирена гидроксида магния, его концентрация в композиции обычно варьируется в диапазоне 30-75% вес. Для максимальной эффективности рекомендуется использовать 60% вес. [3].

В работе исследовалось влияние типа используемого полиолефинового эластомера на физико-механические свойства композиции, содержащей большое количество наполнителя - антипирена (60%).

Для создания смесевой композиции использовали следующие материалы:

- гомополимер полипропилена (ПП), полиолефиновые эластомеры (импортного производства): этилен-бутеновый сополимер (ЭБС), этилен-октеновый сополимер (ЭОС), пропилен-этиленовый сополимер (ПЭС); антипиренирующий комплексный наполнитель: смесь гидроксида магния и азотсодержащего антипирена.

Композиции были получены смешением в расплаве на двухшнековом экструдере при температуре по зонам 170-200°C. После выхода из формующего инструмента экструдаты гранулировали, высушивали и использовали для изготовления образцов для исследования.

Композиции обозначены по названию используемого полиолефинового эластомера.

В таблице 1 приведены физико-механические характеристики образцов композиций. Для сравнения представлены данные для образцов композиции на основе маслонаполненного стирол-этилен-бутилен-стирольного (СЭБС) сополимера с таким же содержанием полипропилена и антипирена, как и для композиций с полиолефиновыми эластомерами.

Как видно из таблицы, композиции, содержащие ПЭС и ЭОС, обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией содержащий ЭБС. Показатели текучести расплава композиций полностью соотносятся с показателем текучести расплава используемых полиолефиновых эластомеров. Образцы композиции на основе полиолефиновых эластомеров по стойкости к горению относятся к классу ПВ-0, в отличие от образца на основе маслонаполненного СЭБСа, образцы которого полностью сгорают и не могут быть классифицированы по стойкости к горению.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов композиций

	ПЭС	ЭБС	ЭОС	СЭБС
Прочность при растяжении, МПа	5,3	2,9	4,4	3,7
Относительное удлинение при разрыве, %	750	55	730	450
Прочность при растяжении после термостарения, МПа (изменение,%)	5,1 (-4%)	3,7 (+27%)	5,6 (+27%)	-
Относительное удлинение при разрыве после термостарения, % (изменение,%)	760 (+1%)	40 (-27%)	50 (-93%)	-
Показатель текучести расплава, г/10мин, 190°C, 5 кг	5	7,5	1,1	0,3
Теплостойкость по Вика, °С	47	37	51	55
Ударная вязкость по Изоду с надрезом при -30°C, кДж/м ²	2,6	11	3,6	21
Стойкость к горению	ПВ-0	ПВ-0	ПВ-0	Полностью сгорает

На рис.1 представлены диаграммы зависимости напряжения от деформации исследуемых образцов композиций. Как видно из диаграммы композиция с ПЭС обладает наибольшей прочностью и удлинением. Образец композиции с ЭБС разрушился без образования шейки. Образец композиции с ЭОС имеет наибольший предел текучести и характеризуется образованием нескольких шеек при растяжении (волны на диаграмме).

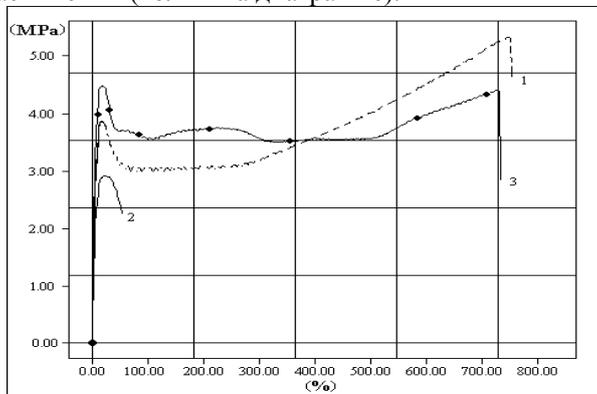


Рис.1 Диаграмма зависимости напряжения от деформации для образцов композиций: 1-композиция с ПЭС, 2- композиция с ЭБС, 3-композиция с ЭОС

На рис.2 представлены диаграммы зависимости напряжения от деформации исследуемых образцов композиций после термостарения при температуре 100°C в течение 24 часов. Как видно из диаграммы, прочностные свойства композиции с ПЭС после термостарения практически не изменились. На образцах композиции с ЭОС наблюдалось падение (более 90%) относительного удлинения с ростом прочности. На образцах композиции с ЭБС-

небольшое снижение (менее 30%) относительного удлинение с некоторым ростом прочности.

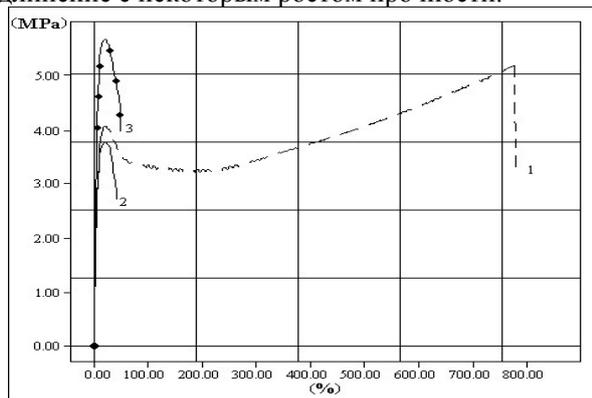


Рис.2. Диаграмма зависимости напряжения от деформации для образцов композиций после термостарения: 1-композиция с ПЭС, 2- композиция с ЭБС, 3-композиция с ЭОС

Таким образом, результаты исследования показали:

- композиции, содержащие ПЭС и ЭОС обладают лучшим комплексом физико-механических характеристик по сравнению с композицией содержащий ЭБС;
- композиция на основе ЭБС обладает наибольшей ударной вязкостью при отрицательной температуре, что говорит о большей морозостойкости композиции с ЭБС по сравнению с композициями с ЭОС и ЭБС. При этом композиции с ЭОС и с ПЭС обладают большей теплостойкостью;
- композиция с ПЭС показала лучшие физико-механические свойства после термостарения по сравнению с композициями на основе ЭОС и ЭБС.

Краснов Константин Владимирович, инженер-технолог ООО Поликом, Ногинский район, МО.

Чалая Наталья Михайловна, к.т.н., учёный секретарь ОАО «МИПП-НПО «Пластик» Россия, Москва.

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Редькина Александра Андреевна, аспирант, заведующий лабораторией кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Холден Г., Термоэластопласты СПб.: Профессия, 2011. - 717 с.
2. Патент 9156978 US, МПК C08K5/49; C08K5/53; C08L23/16; C08L53/00; H01B3/44. Low softener halogen free flame retardant styrenic block copolymer-based thermoplastic elastomer compositions [Текст]/ Kevin Cai, Roland Ruprecht: заявитель Teknor Apex Company - № 14/297900, заявл. 6.06.2014, опубл. 13.10.2015
3. Handbook of Polyolefins под ред. C.Vasile, New York: Marcel Dekker, 2000. – 998 с.

Krasnov Konstantin Vladimirovich, Chalaya Natalia Mihailovna**, Osipchik Vladimir Semenovich***, Redkina Aleksandra Andreevna*****

jsc "Policom"

e-mail: k_krasnov@live.ru

jsc «МИПП-НПО «Пластик»

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

THE STUDY OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES IS FILLED WITH FLAME RETARDANT COMPOSITIONS BASED ON THERMOPLASTIC ELASTOMERS

Abstract. In this paper we investigated the influence of the type used polyolefin elastomer physical and mechanical properties of the composition. The effect of composition of the mechanical properties after heat aging.

Key words: polymeric materials, polyolefin elastomers, modification, flame retardant.

УДК 615.45.015

А. Н. Кусков^{1,2*}, С. А. Громов², П. П. Куликов¹, М. И. Штильман¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

²Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: ankuskov@gmail.com

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОЧАСТИЦ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЕЙ ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ АГЕНТОВ

В результате работы были получены полимерные наночастицы на основе амфифильных производных поли-N-винилпирролидона, содержащие в качестве модельного противотуберкулезного агента протионамид. Показано, что возможно эффективное включение (до 90%) лекарственного вещества в наноносители, обеспечивающее его пролонгированное, контролируемое выделение из новой лекарственной формы.

Ключевые слова: амфифильный полимер, поли-N-винилпирролидон, мицелла, полимерная наночастица, система доставки, контролируемое выделение, лекарственная форма, противотуберкулезный препарат.

Физико-химические свойства лекарственных веществ оказывают влияние на их биологическую и фармацевтическую доступность. Многие лекарственные препараты обладают существенными недостатками: низкая проницаемость через биологические мембраны, распространение воздействия на другие органы, приводящее к побочным эффектам, быстрое разрушение и выведение из организма. Как следствие возникает необходимость увеличения концентрации препарата или многократного введения для обеспечения терапевтического эффекта, однако из-за повышения концентрации действующего вещества возрастает и токсичность для организма [1].

Для того чтобы минимизировать вышеперечисленные недостатки в фармацевтической промышленности ведется постоянный поиск новых лекарственных форм, обеспечивающих направленный транспорт лекарственного вещества к пораженному органу. В настоящее время широкое распространение получили лекарственные формы в виде наноразмерных частиц (липосомы, мицеллы, нанокапсулы, наносферы и др.) из биоразлагаемых биосовместимых полимеров, которые могут быть как природного происхождения (полисахариды и их производные, белки и другие), так и синтетическими (поливиниловый спирт, полилактоиды, полигликолиды, гомо- и сополимеры акриламида, N-винилпирролидона и другие) [2].

Ранее [3] в качестве полимерных систем доставки биологически-активных и лекарственных веществ было предложено использовать полимерные наночастицы на основе биосовместимых амфифильных полимеров.

В частности, были разработаны новые наноразмерные полимерные формы нестероидного противовоспалительного препарата индометацина и антибиотика широкого спектра действия – рифабутина на основе самоорганизующихся полимерных агрегатов мицеллярного типа [4].

В данной работе предложено новое направление использования наночастиц на основе амфифильных полимеров в качестве лекарственных форм для терапии легочного туберкулеза.

Эффективному использованию противотуберкулезных препаратов препятствуют две неразрешенных на данный момент задачи:

- преодоление клеточной мембраны и обеспечение точной доставки препарата в специальные клетки – макрофаги, в которых находятся туберкулезные бактерии;
- борьба с резистентностью бактерий к противотуберкулезным лекарственным препаратам.

Решением обеих задач могут стать новые полимерные наноразмерные лекарственные формы, которые способствуют направленной доставке и проникновению лекарственных веществ через клеточную мембрану макрофагов. Кроме того, включение противотуберкулезных препаратов внутрь наночастиц позволит защитить их и препятствовать развитию лекарственно-резистентных форм туберкулеза. При этом такой подход будет гораздо проще и дешевле поиска, синтеза и разработки новых лекарственных субстанций.

Таким образом, создание новой высокоэффективной системы доставки противотуберкулезных препаратов является актуальной и важной задачей современной химии и фармацевтики.

В данной работе начаты исследования по синтезу амфифильных полимеров и сополимеров N-винилпирролидона и получению на их основе наноразмерных полимерных лекарственных форм различных противотуберкулезных агентов, в первую очередь – протионамида, который был использован в качестве модельного противотуберкулезного лекарственного вещества.

Протионамид представляет собой тиоамид - производное изоникотиновой кислоты. Он способен блокировать синтез миколовых кислот, входящих в состав клеточной стенки микобактерий туберкулеза.

В высокой концентрации нарушает синтез белка микробной клетки. Оказывает бактериостатическое действие. Высоко активен в отношении быстро и медленно размножающихся туберкулезных бактерий, расположенных вне- и внутриклеточно, но в процессе лечения у микроорганизмов быстро возникает устойчивость к данному противотуберкулезному агенту.

Для разработки высокоэффективной полимерной формы протионамида было начато изучение физико-химических свойств полученных полимерных наносистем с включенным активным агентом.

Проведенные исследования включали следующие стадии:

1. Синтез амфифильных производных поли-N-винилпирролидона

Для синтеза полимера были использованы N-винилпирролидон (ВП), октадецилмеркаптан (ОДМ) производства Sigma (США). Полимеризация проходила по свободно-радикальному механизму в присутствии инициатора (азобисизобутиронитрила (АИБН) и передатчика цепи (октадецилмеркаптана). Реакцию проводили в атмосфере азота, в растворе диоксана, в течение 3-х часов при температуре 70 °С. Схема реакции представлена на рис. 1.

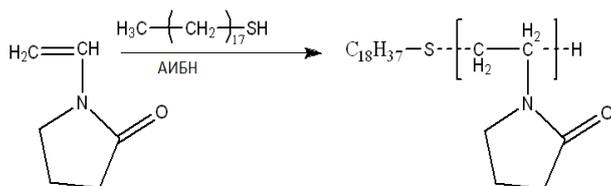


Рис. 1. Схема полимеризации N-винилпирролидона в присутствии передатчика цепи

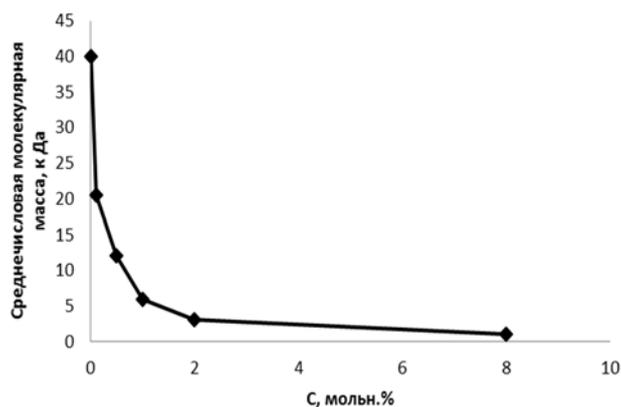


Рис.2. Зависимость молекулярной массы полимера от количества, введенного в систему октадецилмеркаптана

Использованная методика позволяет в одну стадию получать амфифильный полимер, содержащий водорастворимый фрагмент поли-N-винилпирролидона и одну концевую гидрофобную октадецильную группу. При этом, молекулярную массу образующегося полимера можно контролировать, изменяя количество вводимого в реакции полимеризации передатчика цепи.

Как видно из рис. 2, с увеличением концентрации октадецилмеркаптана молекулярная масса получаемых полимеров снижается от 40 до 1 кДа. На основе полученных данных для дальнейшей работы были синтезированы амфифильные полимеры с молекулярной массой 2000 – 8000 Да. Синтезированные полимеры очищали диализом против воды и лиофильно сушили.

2. Получение наноразмерной формы протионамида

Полимерные наночастицы на основе синтезированных полимеров были получены с помощью приготовления водно-органической эмульсии амфифильного полимера с противотуберкулезным агентом ультразвуковой обработкой с последующим испарением органического растворителя (эмульсионный метод).

Полученную суспензию наночастиц, загруженных протионамидом, замораживали и лиофилизировали (лиофилизатор Alpha I-4LD, Martin Christ GmbH, Германия) до получения сухой порошкообразной формы.

3. Определение свойств синтезированных полимеров

Выход полимеров при радикальной полимеризации в присутствии передатчика цепи для всех образцов составил 85-95%. Структура полученных полимеров была подтверждена методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Среднечисловую молекулярную массу определяли методами элементного анализа и обратной йодометрии. Для получения наночастиц были отобраны полимеры с молекулярной массой 2000-8000 Да для обеспечения оптимального гидрофильно-гидрофобного баланса.

Содержание протионамида в полимерной форме определяли методом УФ-спектроскопии на спектрофотометре UNICO 2800 (США) и рассчитывали его степень включения в полимерные наночастицы. Путем подбора соотношения полимера и лекарственного вещества и оптимизации условий получения загруженных наночастиц удалось достичь эффективности включения протионамида 80-90%.

4. Кумулятивная кинетика выделения протионамида из полимерной формы

Определение проводили диализным методом с использованием диализных кассет фирмы Thermo Fisher Scientific (США) с размером пор 6 кДа. Навеску полимерной формы протионамида растворяли в дистиллированной воде. Диализ проводили против воды в течение 720 минут при постоянном перемешивании при комнатной температуре.

Кинетику выделения исследовали на УФ-спектрофотометре UNICO 2800 (США). Для этого через определенные промежутки времени отбирали по 3 мл диализата и проводили измерения. После измерений отобранную пробу возвращали в диализную систему. По результатам измерений был построен график зависимости изменения концентрации препарата во времени (рис. 3).

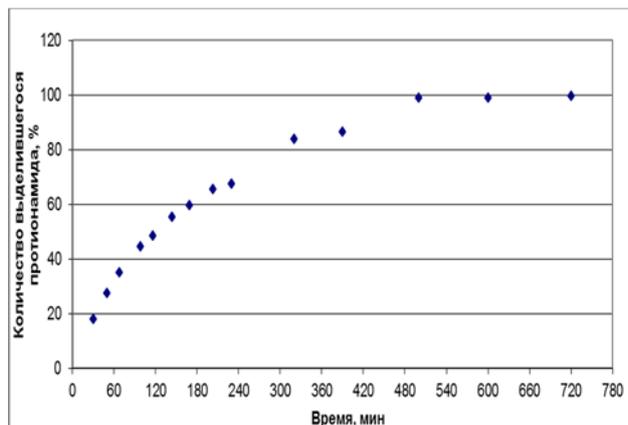


Рис. 3. Кумулятивная кинетика выделения протиионамида из полимерной формы

Полученные данные показывают, что включение протиионамида в полимерные наночастицы позволяет значительно замедлить его выделение в модельной среде и обеспечить его контролируемое и пролонгированное выделение *in vitro* в течение 10-12 часов.

Таким образом, проведенные исследования показывают перспективность использования полимерных наночастиц на основе биосовместимых амфифильных полимеров N-винилпирролидона для создания новых систем доставки противотуберкулезных препаратов, обеспечивающих высокую степень включения противотуберкулезных активных агентов, их доставку к источнику заражения, пролонгированное контролируемое выделение, и обладающих при этом низкой побочной токсичностью.

Кусков Андрей Николаевич, к.х.н., доцент кафедры «Химия» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ), Россия, Москва.

Громов Сергей Александрович, аспирант кафедры «Химия» Московского государственного машиностроительного университета (МАМИ), Россия, Москва.

Куликов Павел Павлович, аспирант учебно-научного центра «Биоматериалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Штильман Михаил Исаакович, д.х.н., профессор, руководитель учебно-научного центра «Биоматериалы» РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Технология повышения биологической и фармацевтической доступности лекарственных веществ // Вестник новых медицинских технологий. – 2012. – Т. XIX, № 4. – С. 43-47.
2. Штильман М.И. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2015. – 328 с.
3. Кусков А.Н. и др. Получение и анализ свойств наночастиц на основе амфифильного поли-N-винил-2-пирролидона // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 38. – № 4. – С. 109-118.
4. Kuskov A.N. et al. Amphiphilic poly-N-vinylpyrrolidone nanoparticles as carriers for non-steroidal anti-inflammatory drugs // International Journal of Molecular Medicine. – 2010. – V. 26. – № 1. – P. 85-94.

Kuskov Andrey Nikolaevich^{1,2*}, *Gromov Sergey Alexandrovich*², *Kulikov Pavel Pavlovich*¹, *Shtilman Michail Isaakovich*¹

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

Moscow state university of mechanical engineering (MAMI), Moscow, Russia.

* e-mail: ankuskov@gmail.com

POLYMER NANOPARTICLES FOR ANTITUBERCULOSIS DRUG DELIVERY

Abstract

Polymeric nanoparticles are prepared on the basis of amphiphilic derivatives of poly-N-vinylpyrrolidone containing encapsulated prothionamide as model antituberculosis drug. It is shown that efficient encapsulation of drug (up to 90%) is possible which allow drug prolonged and controlled release from novel nano-scaled drug delivery system.

Key words: amphiphilic polymer, poly-N-vinylpyrrolidone, micelle, polymer nanoparticle, drug delivery system, drug form, controlled release, antituberculosis drug.

УДК 544.421.42.536.755

К.М. Мараховский*, В.С. Осипчик, Г.А. Водовозов, С.Н. Папина

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

125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

* e-mail: k_mara67@mail.ru

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО С ПОВЫШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Исследовано влияние поликарбоната на смесь эпоксидиановой и новолачной смол при создании композиционных материалов на основе углеродной ткани.

Ключевые слова: эпоксидные смолы, поликарбонат, модификатор, композит.

В настоящее время не теряют своей актуальности работы по модификации и созданию новых связующих для композиционных материалов (КМ) на основе высокопрочных тканей, таких как углеродная, кевлар и др. Основные преимущества таких материалов заключаются в их уникальных характеристиках: малый вес, хорошая химическая стойкость, высокая прочность и ударные характеристики. Благодаря этим свойствам их применяют прежде всего в авиакосмических отраслях, где очень важно снижение веса без потери механических характеристик.

К сожалению, в настоящее время не существует промышленной технологии прочного и надежного соединения волокон между собой, поэтому высокопрочные угольные волокна могут быть соединены в единую конструкцию лишь с помощью полимерного связующего. Это приводит к тому, что от свойств связующего в основном зависит эффективность реализации высокопрочных свойств волокон.

Однако, современные связующие, созданные на основе различных конструктивных полимеров, из-за своих низких деформационно-прочностных и эксплуатационных свойств не позволяют получать на основе углеродных и других конструктивных волокон композиционные материалы (КМ) с

высокими ударными и прочностными характеристиками. Как показывает практика, начальные разрушения в композиционном материале происходят в матрице, а не в волокнах, поэтому существует проблема совместимости волокна и связующего, а также контроля за качеством пропитки конструктивных волокон.

В данной работе было исследовано влияние модификатора на деформационно-прочностные характеристики смеси эпоксидно-новолачной смолы D.E.N.-438 (75%) и эпоксидиановой смолы ЭД-16 (25%). В качестве модификатора был выбран поликарбонат марки Lexan, хорошо растворяющийся в данной смеси эпоксидных смол. Были исследованы механические характеристики композиционных материалов при различных концентрациях модификатора.

Как хорошо видно из графиков, добавление 15-20 мас.% поликарбоната увеличивает ударную вязкость КМ почти в 2 раза, кроме того прочность при разрыве увеличилась в 1,5 раза, а относительное удлинение возросло более чем в 2 раза, произошло увеличение прочности при сжатии в 1,5 раза. Поликарбонат в данном случае выступает в роли пластификатора и вступает в химическую реакцию с эпоксидной смолой по гидроксильной группе, изменяя строение её сетки.

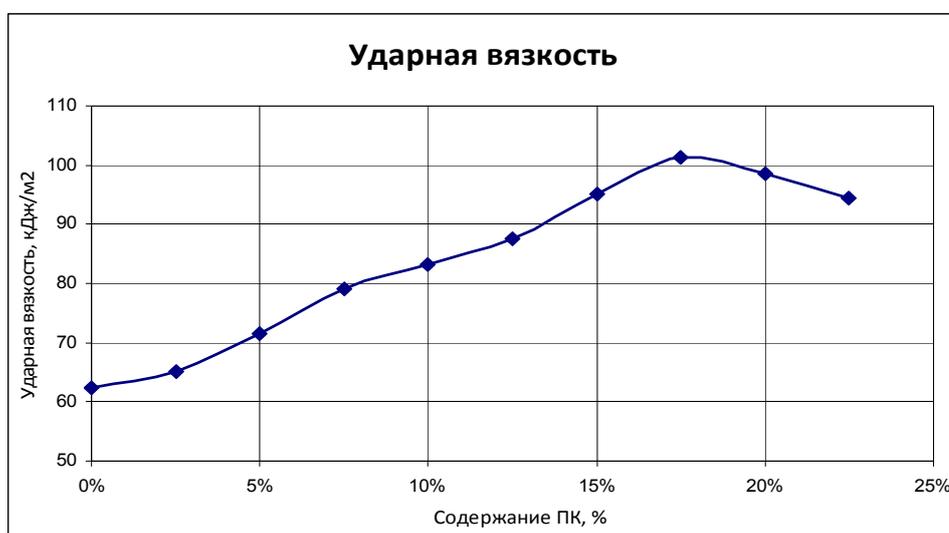


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости композиционного материала от концентрации ПК

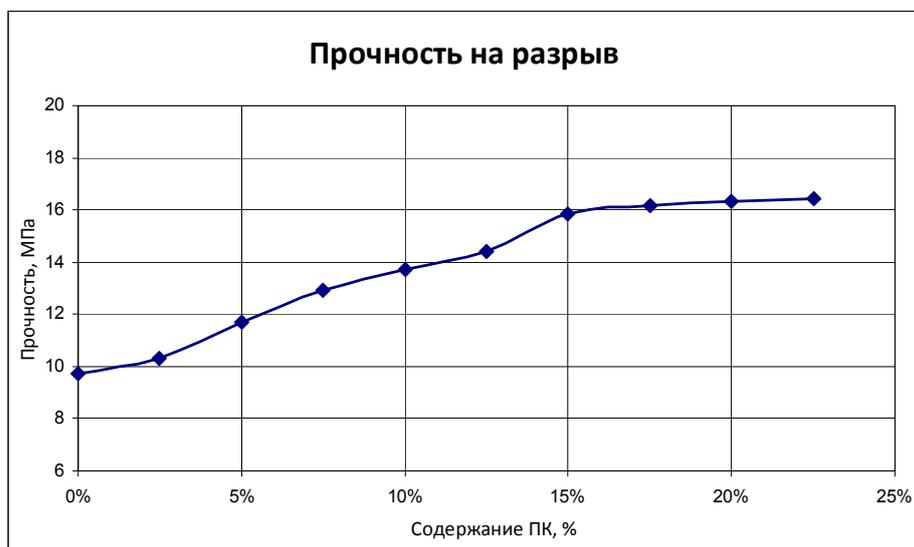


Рис.2. Зависимость прочности при разрыве композиционного материала от концентрации ПК

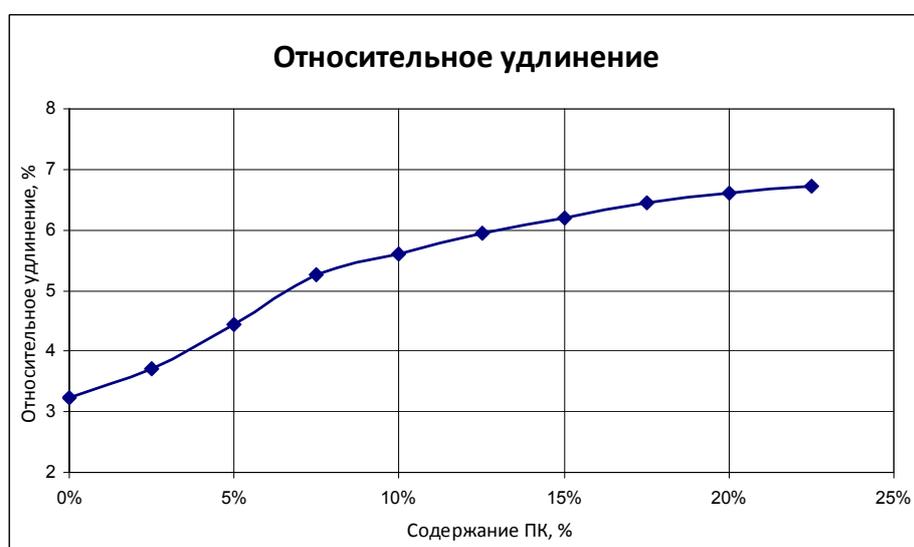


Рис.3. Зависимость относительного удлинения композиционного материала от концентрации ПК

Введение термопластичных модификаторов позволяет повысить прочностные характеристики отвержденных композиций без уменьшения температуры стеклования и модуля упругости. При разработке многокомпонентных эпоксидных связующих встает вопрос о совместимости компонентов. Обычно термопласт растворяется в эпоксидном олигомере, но уже в процессе отверждения происходит разделение фаз, которое инициируется ростом молекулярной массы эпоксидного олигомера [1]. Полимеры даже в концентрированных растворах и тем более в расплавах несовместимы и стремятся разделиться на две фазы [2, 3]. В зависимости от условий отверждения фазовое разделение может протекать через образование и рост зародышей второй фазы или формируется микрогетерогенная структура с областями, обогащенными одним из компонентов [4]. Температурный режим отверждения определяет тип фазового разделения, а значит и размер дисперсных частиц. Тип фазового разделения

оказывает существенное влияние на ударную прочность получающихся композиций.

Для достижения максимального модифицирующего эффекта необходимо добиться сильного адгезионного взаимодействия между матрицей и модификатором. Очевидно, что наиболее прочным межфазное взаимодействие будет при образовании химических связей между фазами, т.е. модификатор должен иметь в своем составе функциональные группы, способные реагировать с одним из компонентов отверждающейся системы [5].

В ходе дальнейшей работы планируется более детальное изучение структуры образовавшихся фаз, исследование адгезионных свойств, определение модуля упругости, тангенса угла механических потерь, оптимизация режима отверждения, исследование структуры получающихся отвержденных композиций, а также исследование свойств получаемых углепластиков на данном связующем.

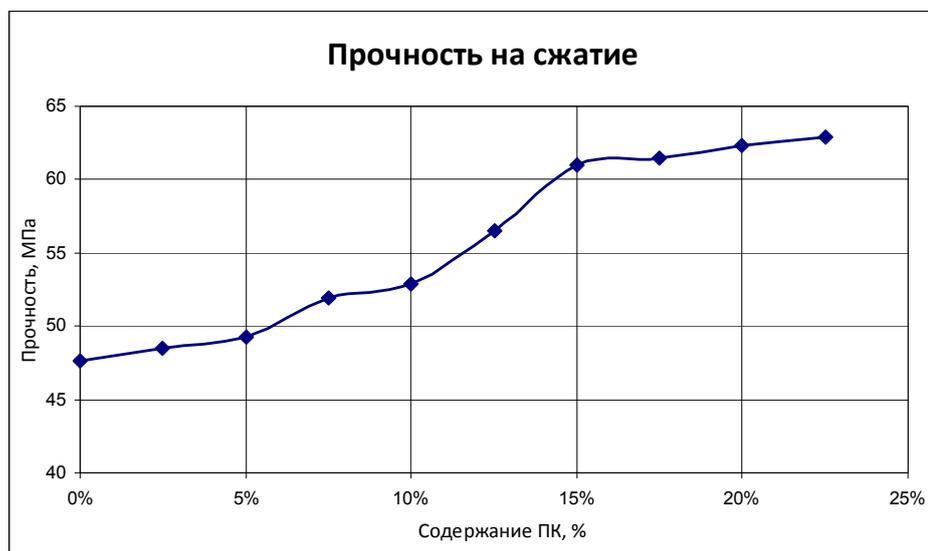


Рис.4. Зависимость прочности при сжатии композиционного материала от концентрации ПК

Мараховский Константин Маркович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Осипчик Владимир Семенович, д.т.н., заслуженный химик РФ, профессор кафедры технологии переработки пластмасс, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Водовозов Георгий Александрович, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Папина Светлана Николаевна, магистрант 1 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Эпоксидные полимеры и композиции, Химия, 1982 г.
2. Допперт Г. Л., Овердин В. С. В кн.: Многокомпонентные полимерные системы. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина и В. Н. Кулезнева. М., Химия, 1974, с. 61—71.
3. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М., Химия, 1980. 304 с.
4. Технология полимерных материалов / под ред. В.К. Крыжановского. СПб: Профессия, 2008.
5. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология / под ред. Берлина А.А. СПб: Профессия, 2009. с.

Marakhovskii Konstantin Markovich, Osipchik Vladimir Semenovich, Vodovozov George Aleksandrovich, Papina Svetlana Nikolaevna*

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

* e-mail: k_mara67@mail.ru

MODIFICATION OF EPOXY RESINS WITH ENCHANCED CHARACTERISTICS FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS

Abstract

Research of influence of a mixture of polycarbonate epoxy and novolac resins for composite materials based on carbon fabric.

Key words: epoxy resin, polycarbonate, modifier, composite.

УДК 678.027

Э. А. Мусаев, М. А. Шерышев*

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

* e-mail: sheryshev@yandex.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ ЛИСТОВОЙ ЗАГОТОВКИ

В работе рассматривается изменение температурного поля и определение граничных условий температурного поля на верхней и нижней поверхностях предварительно нагретой до температуры высокоэластического состояния заготовки в процессе ее формоизменения при производстве изделий методом свободного вакуумного термоформования.

Ключевые слова: термоформование, заготовка, формовочная камера, ресивер, теплоотвод, температурное поле, давление формования, скорость формования.

При исследовании процессов термоформования до сих пор наибольшее внимание уделялось различным процессам нагрева заготовок. Были исследованы методы конвективного нагрева, методы контактного нагрева, а также методы теплоизлучационного одностороннего и двухстороннего нагревов [1,2].

В то же время процессам изменения температуры заготовки при ее оформлении в готовое изделие должного внимания не уделялось.

Однако, изменение температурного поля в процессе формования заготовки часто оказывает существенное влияние на качество полученных изделий.

В большинстве современного оборудования для термоформования изделий применяется цикл, в котором сначала осуществляется нагрев заготовки, а затем либо нагреватель отключается, либо заготовка «сухонит» из-под нагревателя и устанавливается над формирующим инструментом.

Рассмотрим случай свободного формования, при котором под заготовкой находится вакуумная камера с установленной над ней проёмой (зажимной рамой, внутреннее отверстие в которой точно повторяет верхнее сечение формируемого изделия). При этом верхняя часть формируемого листа постоянно контактирует с атмосферой цеха. Отметим, что в большинстве формовочных машин предусматривается защита от случайных воздействий воздушных потоков на температурное поле заготовок. Поэтому в данной статье будет рассматриваться лишь конвективная теплоотдача от верхнего слоя заготовки.

Для некоторого упрощения задачи рассмотрим вариант использования зажимных рам с упругими прокладками, преимуществом которых является то, что теплоотводом по контуру зажима в них заготовки можно пренебречь.

В первом приближении состояние воздушной среды, находящейся над заготовкой, можно описать уравнением политропы вида:

$$pV^n = RT,$$

где p – атмосферное давление; R – константа Больцмана; T – температура; V – объем; n – коэффициент политропы.

Из этого уравнения можно определить температуру воздуха около верхней поверхности как в начальный момент формования заготовки:

$$T_0 = \frac{p_0 V_0^n}{R}, \quad (1)$$

так и в процессе формования заготовки:

$$T_*^{верх} = \frac{p_* (V_*^{верх})^n}{R}, \quad (2)$$

где p_0 – атмосферное давление воздуха; V_0 – объем воздуха над заготовкой; $V_*^{верх}$ – объем воздуха над заготовкой с учетом его изменения в процессе формования; p_* – давление в процессе формования (принимается постоянным).

$$p_* = p_0 + \frac{\rho C_{верх}^2}{2},$$

где ρ – плотность воздуха; $C_{верх}$ – скорость изменения глубины заготовки.

Разделив уравнение (2) на уравнение (1) получим:

$$\frac{T_*^{верх}}{T_0} = \left(1 + \frac{\rho C_{верх}^2}{2 p_0}\right) \left(\frac{V_*^{верх}}{V_0}\right)^n, \quad (3)$$

В связи с тем, что изделие по объему несравненно меньше, чем объем атмосферы, то отношение $\frac{V_*^{верх}}{V_0}$ можно принять равным единице.

Тогда

$$T_*^{верх} = \left(1 + \frac{\rho C_{верх}^2}{2 p_0}\right) T_0, \quad (4)$$

В результате будем иметь возможность определить распределение температуры в зависимости от скорости деформирования заготовки в процессе ее формования. Так, при формовании в круглой проеме скорость перемещения участка в центре заготовки будет максимальной, а по краям – нулевой. Таким образом, можно сделать вывод, что скорость перемещения отдельных точек на заготовке есть функция координат в плоскости зажимной рамы и глубины формования заготовки. Зная функцию

изменения формы заготовки [3] при ее формовании в готовое изделие и скорость формования, определим температуру воздушной массы над листом. При неглубоком формовании в круглой проеме:

$$T_*^{верх} = T_0 \left(1 + \frac{\rho \left(\frac{H}{t} \right)^2}{2 p_0} \right), \quad (5)$$

где H – глубина формования в момент времени t ; t – текущее время, за которое заготовка прогнется на глубину H (рис. 1).

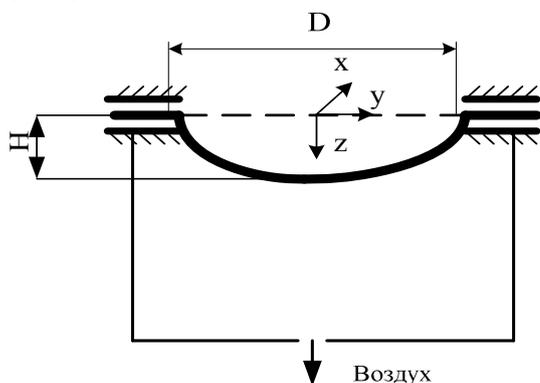


Рис. 1. Схема процесса формования

По литературным данным [2] скорость формования листа обычно находится в пределах от 5 до 15 см/с.

Конкретная скорость вытяжки зависит от толщины листа, температуры и давления формования.

Аналогичным образом можно определить граничные условия температурного поля в нижней части листа, обращенной к формовочной камере. При этом отметим, что для нижней части листа объем окружающего воздуха ограничен формовочной камерой и ресивером формовочной машины.

Мусаев Эмин Абдусаламович, студент магистратуры кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Шерышев Михаил Анатольевич, д.т.н., профессор кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

- Schwarzmann P. Halbzeuge aufheizen – womit und wie? *Kunststoffe*, 2015, № 03, s. 104 – 108.
- Шерышев М. А. Производство изделий из полимерных листов и пленок. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 556 с.
- Куликов С.Н., Шерышев А.Е., Шерышев М.А. Возможные варианты уточнения модели свободного термомформования изделий в круглой проеме // *Пластические массы*, 2011. – № 12. – С. 46 – 48.

*Musaev Emin Abdusalamovich, Sheryshev Michael Anatolyevich**

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

* e-mail: sheryshev@yandex.ru

DETERMINATION OF TEMPERATURE PATTERN BOUNDARY CONDITIONS OF TEMPERATURE FIELD AT THERMOFORMING

Abstract. Research covers the change of the temperature field and boundary condition determination on the upper and lower surface of the pre-heated to a temperature of highly elastic state of the workpiece during its deformation in the manufacture of products using the free vacuum thermoforming.

Key words: thermoforming, workpiece, moulding chamber, receiver, heat sink, temperature field, moulding pressure, moulding velocity.

$$T_*^{ниж} = \left(\frac{p_*^{ниж}}{p_0} + \frac{\rho C_{ниж}^2}{2 p_0} \right) \left(\frac{V_*^{ниж}}{V_M} \right)^n T_0,$$

где V_M – объем формуемого изделия; $V_*^{ниж}$ – объем формовочной камеры и ресивера, $C_{ниж}$ – скорость изменения глубины заготовки; $p_*^{ниж}$ – давление в камере и ресивере.

$$C_{ниж} = C_{верх} = C = \frac{H(x, y)}{t},$$

где $H(x, y)$ – глубина формования заготовки в точке с координатами x и y ; $V_M = (7 \div 10) V_*^{ниж}$ [2].

Используя уравнения (4) и (5), можно рассчитать граничные условия температурного поля на верхней и нижней поверхности заготовки.

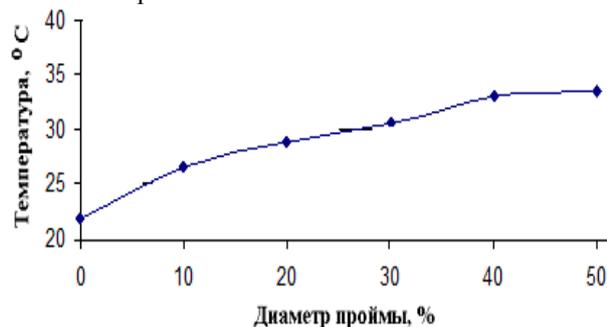


Рис. 2. Пример температурных граничных условий на нижней поверхности заготовки

Рисунок 2 наглядно показывает пример граничных условий температурного поля при формовании листа в круглой проеме в начальной стадии процесса и скорости формования $C=10$ см/с.

УДК 678.6.01:539.3

Л. Х. Нгуен, В. А. Никонов, Ю. В. Олихова*

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

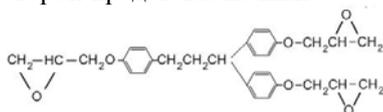
* e-mail: olikhova@gmail.com

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ГОРЯЧЕГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

В работе было исследовано влияние химической и физической модификации эпоксифенольного связующего горячего отверждения на его деформационно-прочностные свойства и термостойкость. Было установлено, что сочетание в составе связующего высоковязкой смолы ЭТФ, имеющей разветвленное строение, и линейной эпоксидиановой смолы ЭД-20 позволяет не только облегчить процесс приготовления связующего за счет снижения вязкости системы, но и повысить разрушающее напряжение при изгибе при незначительном повышении уровня других свойств. Модификация связующего полифенилсилоксановой смолой привела к увеличению прочности при сжатии, изгибе и сдвиге на 15-20 % при незначительном повышении термостойкости. Наполнение связующего волластонитом не оказало положительного влияния на свойства композиционных материалов.

Ключевые слова: эпоксифенольная смола, эпоксидиановая смола, отвердитель, связующее, полифенилсилоксановая смол, волластонит, температура стеклования, деформационно-прочностные свойства, композиционный материал.

Эпоксидные смолы традиционно используются в качестве связующих при получении композиционных материалов, обладающих высокими прочностными характеристиками, адгезией к различным субстратам и устойчивых при эксплуатации в жестких условиях [1]. Как правило, при создании подобных материалов используют термостойкие эпоксидные смолы – эпоксиноволачные или эпоксифенольные. К последним, относится и эпокситрифенольная смола (ЭТФ) отечественного производства, структурная формула которой представлена ниже:



Для отверждения эпоксифенольных смол широко используют ангидридные и аминные отвердители, способствующие превращению смолы при нагревании в неплавкий, нерастворимый продукт. При выборе отвердителя для эпоксидной смолы необходимо иметь в виду не только возможность достижения требуемого уровня физико-механических, технологических и эксплуатационных свойств, но и направление дальнейшего использования материала на основе разрабатываемого связующего. Так, если композит предполагается применять в качестве заливочной композиции, контактирующей с металлическими поверхностями, то отверждение ангидридами нежелательно, поскольку, вследствие низкого значения рН связующего, материалы на их основе могут ускорять процесс коррозии металлов. Для получения высокопрочных, термостойких эпоксидных материалов, контактирующих с металлическими поверхностями, рекомендуется

применять аминные отвердители, в частности, ароматические амины [2].

В данной работе основным объектом исследования являлась смола ЭТФ (ТУ 2225-316-09201208-94), содержащая не менее 19,5 масс. % эпоксидных групп. Смолу отверждали при помощи отвердителя 40 АФВ-14 (ТУ 2494-430-00209349-2003), представляющего собой вакуумированный раствор смеси ароматических аминов: 2- и 4-аминобензиланилинов, диаминодифенилметана, мета-фенилендиамин, моноэтанолamina и высших полиаминобензиланилинов. Данный отвердитель представляет собой низковязкую жидкость, аминное число которой в пересчете на азот составляет не менее 14,0%. Применение жидкого отвердителя облегчает процесс его смешения с высоковязкой смолой ЭТФ, а также, при необходимости, позволяет растворять в нем модификаторы и вводить другие необходимые технологические добавки в состав связующего. Образцы получали методом свободной заливки в металлические формы, которые предварительно обрабатывали антиадгезионной смазкой. Отверждение проводили в течение 6 часов при ступенчатом подъеме температуры до 200 °С.

Регулирование свойств связующего осуществляли путем химической и физической модификации. Этот метод хорошо зарекомендовал себя при получении эпоксидных материалов с заданными характеристиками. Химическую модификацию, как правило, осуществляют при помощи модификаторов, способных взаимодействовать с эпоксидными или вторичными гидроксильными группами эпоксидных смол. Физическое модифицирование эпоксидных композиций осуществляется при введении в их состав инертных добавок или наполнителей [3].

В качестве модификаторов в работе использовались:

- эпоксидиановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, содержание эпоксидных групп не менее 20-22,5 масс. %);

- полифенилсилоксановая смола (ПФС), представляющая собой твердый кусковой материал белого цвета (согласно ТУ 2228-352-09201208-96 содержание двуокиси кремния составляет 52-55 масс. %, время желатинизации при 200 °С – 150 мин.);

- дисперсный наполнитель – волластонит (В) – природный силикат кальция (CaSiO_3) белого или светло-серого цвета. Этот наполнитель, кристаллы

которого имеют игольчатую форму, обладает высокой твердостью и термической стойкостью.

Критериями при выборе состава эпоксидной композиции служили термостойкость, оцениваемая по температуре стеклования (T_c) и определяемая графическим способом по данным термомеханического анализа (ТМА), а также комплекс физико-механических свойств: разрушающее напряжение при сжатии ($\sigma_{сж}$) и изгибе ($\sigma_{изг}$), прочность при сдвиге ($\sigma_{сдв}$), определяемые по стандартным методикам, и ударная вязкость (А), оцениваемая по Динстату. Результаты испытаний эпоксисодержащих связующих представлены на рис. 1.

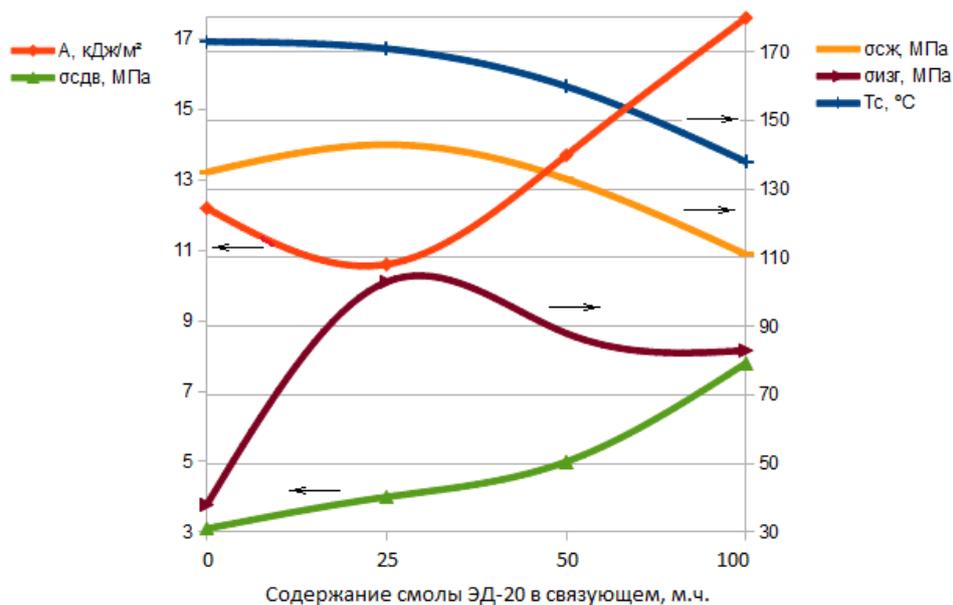


Рис. 1. Зависимость физико-механических свойств и T_c от содержания смолы ЭД-20 в связующем

Из рис. 1 видно, что использование смеси эпоксидных смол в составе связующего позволяет регулировать их деформационно-прочностные свойства и термостойкость. Так, наибольшее значение прочности при изгибе и сжатии достигается при введении 25 м.ч. ЭД-20. Прочность при сдвиге и ударная вязкость возрастают, а термостойкость связующего снижается с увеличением доли эпоксидиановой смолы в связующем. Наблюдаемое повышение адгезионной прочности ($\sigma_{сдв}$) может косвенно свидетельствовать о том, что в связующем остается некоторое количество не прореагировавших эпоксидных групп, обеспечивающих прочную связь с поверхностью субстрата. Очевидно, подобный характер зависимостей можно объяснить повышением эластичности связующего за счет увеличения расстояния между узлами шивки при введении смолы линейного строения (ЭД-20) в состав связующего. Это предположение подтверждается результатами термомеханических исследований (табл. 1).

По термомеханическим кривым, полученным методом ТМА, были определены температура

стеклования (T_c) исследуемых связующих, а также рассчитаны модуль высокоэластичности (E_v), молекулярная масса кинетического сегмента (M_c) и плотность шивки (N_c). Установлено, что замена части эпоксидиановой смолы на эпоксидиановую приводит к уменьшению T_c , E_v и N_c , а, следовательно, к увеличению M_c . Модификация связующего смолой ПФС оказала прямо противоположное действие – привела к повышению T_c и прочностных характеристик (табл. 2). Согласно противоречивым литературным данным такой эффект можно объяснить либо взаимодействием гидроксильных групп ПФС с эпоксидными группами смол (химическая модификация), либо образованием двухфазной системы, в которой отвержденная смола ПФС распределена в отвержденном связующем в виде включений различного размера (физическая модификация). Снижение ударной вязкости, по-видимому, обусловлено образованием в модифицированном связующем при отверждении более плотно упакованной структуры (табл. 1).

Таблица 1. Температура стеклования и параметры сетчатой структуры исследуемых связующих

№ п/п	Состав связующего	T _с , °C	E _в , МПа	M _с , г/моль	N _с , моль/см ³
1	100 м. ч. ЭТФ + 17 м. ч. АФВ	173	13.3	1080	1.17
2	(75 м. ч. ЭТФ + 25 м. ч. ЭД-20) + АФВ	170	4.3	1620	0,74
3	(50 м. ч. ЭТФ + 50 м. ч. ЭД-20) + АФВ	160	3.8	1800	0.66
4	ЭТФ + 17 м. ч. АФВ + 5 м. ч. ПФС	179	14.7	940	1.28

Таблица 2. Физико-механические свойства отвержденных связующих

Состав связующего	σ _{сж} , МПа	σ _{изг} , МПа	σ _{сдв} , МПа	A, кДж/м ²
ЭТФ + 17 м. ч. АФВ + 5 м. ч. ПФС	159	55	4,0	5,4
100 м. ч. ЭТФ + 17 м. ч. АФВ + 80 м. ч. В	144	33	3,7	4,3
100 м. ч. ЭТФ + 17 м. ч. АФВ + 100 м. ч. В	147	37	3,4	5,3
100 м. ч. ЭТФ + 17 м. ч. АФВ + 120 м. ч. В	131	33	3	5

В работе было исследовано влияние волластонита в качестве структурного модификатора при создании композиционных материалов на основе исследуемого эпоксифенольного связующего. Из таблицы 2 видно, что независимо от содержания волластонита, добиться улучшения свойств не удалось. Наиболее высокими характеристиками обладает композиционный материал, содержащий 100 м.ч. волластонита.

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что модификация связующего смолой ЭД-20 в количестве, не превышающем 25 м. ч., позволяет эластифицировать связующее – повысить прочность при изгибе и ударную вязкость. Введение полифенилсилоксана привело к увеличению плотности сетчатой структуры, некоторому повышению теплостойкости и положительно сказалось на физико-механических свойствах отвержденных связующих: прочности при сжатии, изгибе и сдвиге повысились на 15-20%.

Нгуен Ле Хоанг, аспирант кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Никонов Владислав Алексеевич, бакалавр 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Олихова Юлия Викторовна, к.т.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Чернин И. З., Смехов Ф. М., Жердев Ю. В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. – 232 с.
2. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995. – 370 с.
3. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров. – Казань: ПИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

*Nguyen Le Hoang, Nikonov Vladislav Alekseevitch, Olikhova Yulia Viktorovna**

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

* e-mail: olikhova@gmail.com

STRUCTURAL MODIFICATION OF HOT CURED EPOXY PHENOLIC BINDER

Abstract

The influence of chemical and physical modification of hot curing epoxyphenolic binder on stress-strain and thermal properties has been studied. It was founded that mixing of epoxy phenolic and Bisphenol A epoxy resins not only facilitate the process of preparation of the binder due to decrease of viscosity, but also brings to increase of flexural strength and a slight improvement in the level of the other properties. Modification of the binder by polyphenylsiloxane resin showed 15-20 % growth of compressive, flexural and shear strength as well as heat resistance. Filling the binder with wollastonite had no positive effect on the properties of composite materials.

Key words: epoxyphenolic resin, Bisphenol A epoxy resin, curing agent, binder, polyphenylsiloxane resin, wollastonite, glass-temperature, stress-strain properties, composite.

УДК 678.5.046

М.М. Осипов*, Д.Ю. Шитов, В.С. Анпилогова, Т.П. Кравченко

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: m.m.osipov2012@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ РЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРМИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

В результате работы были подобраны углеродные нанодобавки и их оптимальные количества в армированном базальтовым волокном полипропилене. Изучена устойчивость разработанных нанокompозитов к механическим нагрузкам при пониженной температуре и УФ воздействию. Изучена горючесть нанокompозитов и показана, что она наименьшая при введении в полипропилен углеродных нановолокон.

Ключевые слова: полипропилен нанотрубки, нановолокна, графен, базальтовое волокно, физико-механические свойства.

Целью работы было изучить изменение физико-механических свойств композиций полипропилена с нанодобавками, армированного базальтовым волокном, при воздействии низких температур и УФ облучения. В качестве наноструктурирующих систем применялись углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и частицы графена (ЧГ).

УНТ- это нанотурбулены диаметром от пяти до нескольких десятков нм. Они состоят из 2-50 коаксиальных полых цилиндров, стенки которых образованы свернутыми графеновыми слоями. Углеродные нановолокна (УНВ) - представляют собой углеродные цилиндрические наноструктуры, являющиеся слоями графена, сложенными в стопку [1].

В последнее время в качестве нанодобавок стали использовать достаточно новый и уникальный материал графен – двумерный кристалл (в 200 раз прочнее стали) в виде волнообразных слоев с толщиной, равной диаметру атома углерода (0,14 нм). Графен получают расслаиванием химически чистого графита (авторы графена А. Гейм, К. Новожиллов за его изобретение получили Нобелевскую премию по физике в 2010 г.) [2].

Для улучшения совместимости малого количества нанодобавок применяют различные технологические приёмы, в частности ультразвуковое воздействие при смешении компонентов. Также для улучшения распределения нанодобавок в неполярной матрице полиолефинов вводят жидкие модификаторы, в частности лапрол.

Лапрол - торговое название простого полиэфира, выпускаемого на ОАО "Нижнекамскнефтехим".

Для оценки возможности применения изделий из полимеров необходимо изучить их устойчивость к механическим нагрузкам при пониженной температуре. В работе установлено, что результатом введения нанодобавок оптимальных концентраций (УНТ-0,1мас.%, УНВ-1 мас.% и ЧГ-0,01 мас.%) в модифицированный полипропилен (ПП), армированный базальтовым волокном, является некоторое снижение ударной вязкости по сравнению с исходным полимером после выдержки в течение 7 суток при температуре -30°C (табл.1), однако прочность при разрыве и изгибе, а также модуль при сдвиге увеличиваются.

Изучалась устойчивость композитов к действию УФ излучения при добавлении ЧГ, УНВ и УНТ в модифицированный армированный ПП. Было показано, что прочность при изгибе без введения углеродных наноструктур в армированный ПП быстро снижалась с течением времени под действием ультрафиолетового света. Введение углеродных нановолокон и частиц графенов приводит к увеличению стойкости действия ультрафиолетового излучения полипропилена, армированного базальтовым волокном. Увеличение стойкости к действию УФ излучения при введении углеродных наноструктур в композит, вероятно, связано с перехватом ими активных радикалов, образующихся при фотодеструкции полипропилена (рис.1)

Таблица 1. Физико-механические свойства нанокompозитов на основе полипропилена, армированного базальтовыми волокнами, при нормальной и пониженной температуре

Композиции	Температура 23°C					Температура -30°C				
	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{раст}$, МПа	ϵ , %	E, МПа	A, кДж/м ²	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{раст}$, МПа	ϵ , %	E, МПа	A, кДж/м ²
ПП+20%БВ	57	85	29	190	20	85	92	30	306	11
ПП+20%БВ +0.01 %ЧГ	66	85,5	31	221	23	90	93	30	310	12
ПП+20%БВ + 1% УНВ	67	84,5	31	223	19	93	95	30	320	9

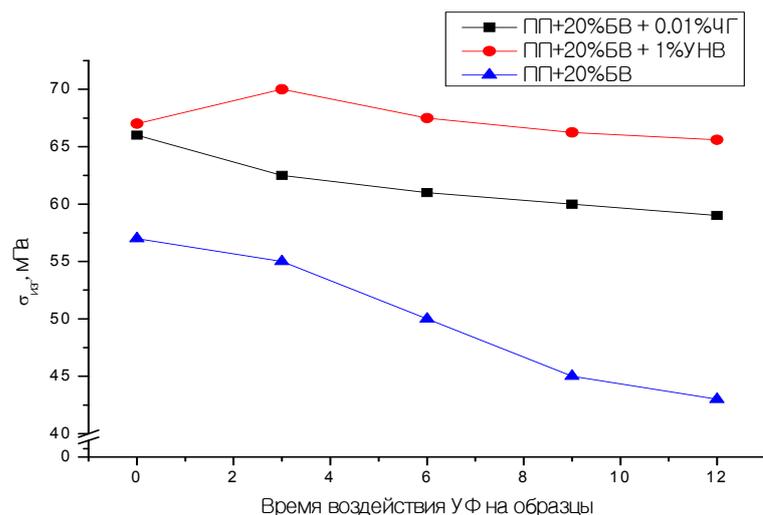


Рис. 1. Изменение прочности при изгибе армированных нанокompозитов на основе полипропилена при УФ облучении

В работе было показано, что при введении 20 мас.% базальтовых волокон в полипропиленовую матрицу несколько возрастает теплостойкость по Вика со 103 °С до 105 °С. Введение дополнительно 1 мас.% углеродных нановолокон или 0,01 мас.% частиц графенов приводит к повышению теплостойкости до 107 °С.

В работе также изучалась горючесть композиций полипропилена. Большинство промышленных полимеров — органические вещества, которые при температуре 500 °С воспламеняются и горят.

Для снижения горючести полимеров используют: 1) замедление реакций в зоне пиролиза снижением скорости газификации полимера и количества образующихся горючих продуктов; 2) снижение тепло- и массообмена между пламенем и конденсированной фазой; 3) ингибирование радикалоцепных процессов в конденсированной фазе при ее нагреве и в пламени [3].

Полимерные материалы подразделяются (по одной из многих классификаций) на негорючие, трудносгораемые и горючие. Критерием отнесения полимерного материала к группе негорючих является его неспособность гореть на воздухе при температуре среды 900–1100 °С.

Показателями, характеризующими горючесть полимерных материалов, являются, в зависимости от метода определения горючести, температура воспламенения, скорость горения, теплота сгорания, температура поверхности горящего материала и другие. Благодаря высокой воспроизводимости результатов наибольшего внимания заслуживает метод калориметрии и метод кислородного индекса.

Согласно принятой в России классификации полимерные материалы делят на сгораемые, трудносгораемые и несгораемые. Из сгораемых материалов выделяют трудновоспламеняемые, а из них и трудносгораемых — самозатухающие. Используемая за рубежом классификация

материалов по огнестойкости приблизительно соответствует отечественной.

Горючесть изучалась на исходном ПП и с нанодобавками без армирования базальтовыми волокнами.

Таблица 2. Время сгорания композиций на основе полипропилена с нанодобавками

Композиция	Время сгорания, сек.
1. ПП исх.	35
2. ПП + 0,01% графен	43
3. ПП + 0,01 % графен (озвуч)	77
4. ПП + 0,1 % УНТ	76
5. ПП + 0,1% УНВ	110

Из таблицы 2 видно, что сгорание образцов (пластин) из КМ на основе ПП и нанодобавок происходит по-разному. Быстрее всего сгорает исходный ПП. Введение графена в ПП, особенно озвученного, повышает время сгорания в 2 раза, тоже можно сказать о нанотрубках, хотя их концентрация в 10 раз выше по сравнению с графеном.

Наименьшая горючесть характерна для композитов ПП на основе углеродных нановолокон, очевидно, за счёт более плотной упаковки матрицы.

Как известно, введение наполнителей или модификаторов в полимерную матрицу влияет на теплопроводность, причем численное значение теплопроводности (λ) композиционного материала будет определяться не только количеством введенной добавки, но и характером её взаимодействия с полимерной фазой [4].

В результате работы было выявлено, что нанодобавки повышают теплопроводность КМ на основе ПП. Наполнение ПП углеродными нанодобавками несколько повышает теплопроводность материала во всём исследуемом интервале значений температуры (55...110°C), фактически не меняя характера зависимости. Несмотря на высокую теплопроводность отдельных углеродных нановолокон и нанотрубок, входящих в состав материала, теплопроводность композитов, полученных с их помощью, повышается по сравнению с исходным ПП не столь существенно как можно было ожидать, очевидно, из-за слишком малого содержания нанодобавок. Однако разные по

структуре нанодобавки дают различные эффекты повышения теплопроводности.

При сравнении композитов на основе графена, УНТ и УНВ заметна более высокая теплопроводность с графеном (0,4 Вт/(мК), она в два раза превышает показатель исходного полимера, очевидно за счет его лучшего распределения; с УНВ (0,32), а с УНТ теплопроводность еще ниже и равна 0,29 во всем диапазоне изученных температур.

Таким образом, используя нанонаполнители в ПП, удастся повысить теплопроводности композита, уменьшить температурные перепады и тем самым снизить температурные деформации, что может расширить области применения данных материалов.

Осипов Михаил Михайлович, инженер-технолог, ОГТ, АО КБП им. академика А.Г. Шипунова, Россия, Тула.

Шитов Дмитрий Юрьевич, сотрудник кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Анплогова Валерия Сергеевна, магистрант 1 года кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Кравченко Татьяна Петровна, к.т.н., в.н.с. кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебн. пособие / Э.Г. Раков. – М.: Логос, 2006. 376 с.
2. Губин С.П., Ткачев С.В. Графен и родственные наноструктуры углерода. Монография. – М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2012. – 104 с.
3. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: НОТ.-2011.-416 с.
4. Резник С.В., Денисов О.В., Нелюб В.А. и др. Исследования теплопроводности углепластиков в широком диапазоне эксплуатационных температур с использованием элементов натуральных конструкций // Все материалы. Энцикл. справ., 2012. – № 3 – С. 2–6.

Osipov Mikhail Mikhailovich, Shitov Dmitry Uryevich, Anpilogova Valeria Sergeevna, Kravchenko Tatiana Petrovna.*

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

* e-mail: m.m.osipov2012@mail.ru

THE INFLUENCE FACTORS ON PROPERTIES RZLICHNYH NANOCOMPOSITES BASED ON REINFORCED POLYPROPYLENE

Abstract

As a result of the carbon nano-additive were picked up and the optimal amount of basalt fiber in reinforced polypropylene. The stability of the developed nanocomposites to mechanical loads at a low temperature and UV resistance. Combustibility nanocomposites studied and shown that it is the smallest, when introduced into the polypropylene carbon nanofibers.

Key words: polypropylene, nanotubes, nanowires, graphene, basalt fiber, physical and mechanical properties.

УДК 667.646.22:669.14

621.7.029:621.794.62

А. В. Павлов*, М. Ю. Квасников, Н. О. Баранов, А. Д. Зеленская

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru

ПОДГОТОВКА СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ЦИНК-ПОЛИМЕРНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Изучено влияние подготовки стальной поверхности на коррозионную стойкость цинк-полимерных лакокрасочных покрытий, получаемых комбинацией двух процессов (катодного электроосаждения и электролитического восстановления металла).

Ключевые слова: обезжиривание, фосфатирование, катодное электроосаждение, лакокрасочные покрытия.

Большая часть металлических поверхностей защищена сегодня от коррозии путем окраски. Доля лакокрасочных покрытий среди всех средств пассивной защиты составляет 70-80%. Поэтому необходимо совершенствовать имеющиеся антикоррозионные лакокрасочные материалы, либо создавать принципиально новые. Перспективными являются металлополимерные защитные покрытия, которые совмещают в себе свойства полимеров (высокая адгезия, эластичность) и металлов (теплопроводность, износостойкость, твердость).

Подготовка поверхности металла в свою очередь — одно из основных условий успешной антикоррозионной защиты. В настоящий момент для защиты металлов и сплавов от коррозии в сочетании с лакокрасочными покрытиями наибольшее распространение получили фосфатные покрытия, получаемые в результате процесса фосфатирования [1]. Обезжиривание - процесс удаления жировых загрязнений с поверхности деталей также входит в технологический процесс подготовки процесса под окраску.

В работах [2,3,4,5] было описано получение металлополимерных покрытий, содержащих различные металлы и полученных комбинацией двух процессов: электролитического осаждения металла и катодного электроосаждения полимерного пленкообразователя. Но в этих работах не рассматривались вопросы влияния подготовки поверхности на антикоррозионные свойства получаемых покрытий.

Процесс фосфатирования в зависимости от используемых растворов разделяют на кристаллическое и аморфное фосфатирование. Под окраску методом катодного электроосаждения используют кристаллическое фосфатирование, так как именно такой вид фосфатирования обеспечивает максимальную антикоррозионную защиту, особенно для эксплуатации изделий в жестких условиях (открытой атмосфере, влажном климате или в условиях тропиков). Фосфатные покрытия для катафорезного окрашивания чаще всего получают из

цинкофосфатных растворов с низким содержанием цинка.

В данной работе рассматриваются процессы влияния подготовки поверхности, а именно обезжиривания и кристаллического фосфатирования, на коррозионную стойкость цинк-полимерных лакокрасочных покрытий.

В качестве моющего агента были использованы материалы фирмы Chemetall Gardoclean S5225 с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) Gardoclean H7149. Для активации процесса кристаллического фосфатирования применяли активатор Chemetall Gardolene V6559. Для непосредственного кристаллического фосфатирования был использована система цинкофосфатирующего состава Chemetall: Gardobond R 24 TA – модифицированная марганцем фосфатирующая композиция с низким содержанием цинка для изделий из стали и оцинкованной стали и алюминия, Gardobond Additive H7141 – щелочной нейтрализатор для кислотных ванн, применяется для корректировки содержания свободных кислот, Gardobond Additive H7004 – окислительный продукт, способствующий ускорению процессов цинкового фосфатирования. Материалы фирмы Chemetall широко используются в автомобильной промышленности для подготовки кузовов автомобилей под окраску методом катодного электроосаждения.

В качестве окрашиваемого изделия были взяты пластины из углеродистой стали марки 08 КП. Для процесса обезжиривания готовили ванну окунания с концентрацией Gardoclean S5225 1,2 масс. %. Для улучшения процесса обезжиривания в ванну при T= 60 °C добавляли ПАВ Gardoclean H7149. Пластины погружали в ванну с полученным составом на 3 минуты при непрерывном перемешивании. После этого пластины тщательно промывали в дистиллированной воде. Для активации процесса фосфатирования пластины погружали в предварительно приготовленную ванну окунания с 0,06 масс. % раствором активатора Gardolene V6559 и выдерживали в течение 1 минуты при постоянном

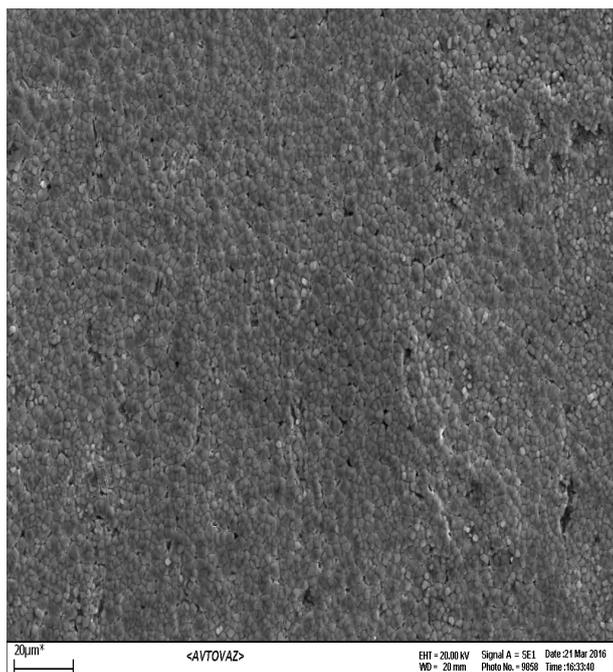
перемешивании. После активации пластины непосредственно фосфатировали в ванне окунания с составом Gardobond R 24 TA и добавленным к нему Gardobond Additive H7141. Ускоритель Gardobond Additive H7004 добавляли в цинк-фосфатирующий состав непосредственно перед окунанием пластин. Количество всех компонентов ванны фосфатирования были рассчитаны в соответствии с методическими указаниями фирмы Chemetall на эти материалы. Пластины выдерживались в течение 3 минут при $T = 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего промывались дистиллированной водой. Пластины с цинк-фосфатным покрытием сушили при $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут в сушильном шкафу.

После проведенных операций оценивалось качество полученных фосфатных покрытий в соответствии с нормативной документацией, описывающей требования к оценке качества фосфатного покрытия ОАО «Автоваз». Фосфатное покрытие было без налетов коррозии, рельефных потеков, налетов шлама, не имело дефектов, сплошное и мелкокристаллическое с размерами глобулообразных (сфероидальных) кристаллов до 3 мкм (рис. 2 а, б).

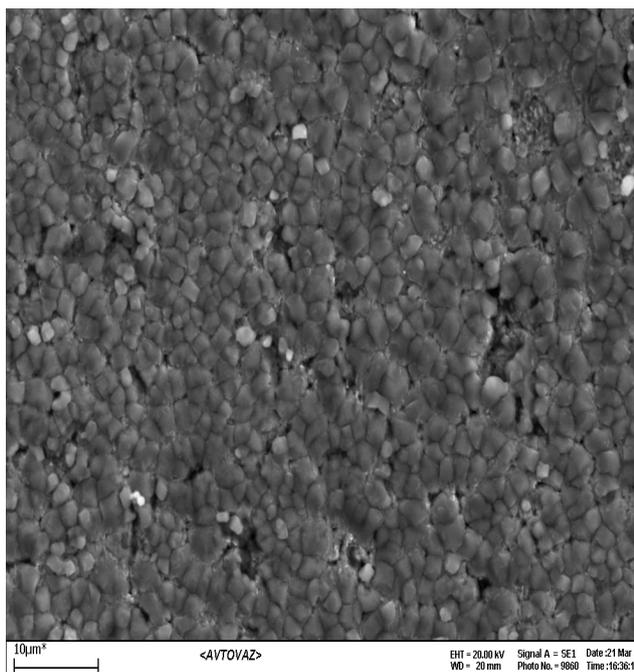
Поверхностная плотность фосфатного слоя составила $1,74\text{ г/м}^2$. Показатель W, который

показывает эффективность процесса фосфатирования и соответствует отношению массы стравленного металла при фосфатировании к массе фосфатного слоя, составил 0,4. Все полученные характеристики цинк-фосфатного слоя соответствуют требованиям для получения высоких результатов коррозионной стойкости после окрашивания методом электроосаждения.

Пластины с цинк-фосфатным слоем окрашивали методом катодного электроосаждения при оптимальных параметрах для цинк-полимерной композиции на основе соли цинка и связующего лакокрасочного материала фирмы Basf (эпоксиминовый аддукт, модифицированный блокированным изоцианатом). Оптимальные параметры нанесения цинк-полимерных покрытий были установлены ранее [5]. Коррозионная стойкость цинк-полимерных покрытий с фосфатным слоем сравнивалась с полимерными катафорезными покрытиями с фосфатным слоем, полученными из связующего Basf без соли цинка. Также для установления увеличения коррозионной стойкости цинк-полимерных и полимерных покрытий вследствие содержания фосфатного подслоя их сравнивали с цинк-полимерными и полимерными покрытиями без него (таблица 1).



а



б

Рис. 2. Цинк-фосфатный слой на основе материалов Chemetall под микроскопом: а- увеличение в 750 раз, б - в 2000 раз

Таблица 1. Коррозионная стойкость электроосажденных цинк-полимерных и полимерных покрытий с цинк-фосфатным подслоем и без него в 3 % растворе NaCl

Вид покрытия	Коррозионная стойкость в часах после экспозиции в 3% NaCl
Полимерное катафорезное покрытие	250
Полимерное катафорезное покрытие с цинк-фосфатным подслоем	700
Цинк-полимерное покрытие	100
Цинк-полимерное покрытие с цинк-фосфатным подслоем	400

Таким образом, доказано, что цинк-фосфатный подслоя увеличивает коррозионную стойкость и полимерных катафорезных покрытий, и цинк-полимерных покрытий, полученных комбинацией двух процессов: катодного электроосаждения и электролитического восстановления цинка.

По предварительным испытаниям было установлено, что водостойкость цинк-полимерных покрытий, полученных катодном электроосаждением по обезжиренной стали в 4 раза превосходит аналогичные полимерные покрытия без цинка. Это вероятно можно объяснить наличием наноразмерного цинка, образующегося *in situ* в

покрытии при получении указанным способом, способствующего увеличению эластичности покрытий при сохранении высокой прочности, что способствует снижению внутренних напряжений за счёт ускорения релаксационных процессов [6] и увеличением барьерной защиты. Однако солестойкость при этом не возрастала. По-видимому, это связано с нестойкостью цинка в растворах хлоридов, а протекторный механизм защиты стали при введении в систему наноразмерного цинка не реализуется [7]. Однако использование цинк-фосфатного подслоя обеспечивает высокую солестойкость покрытия.

Павлов Александр Валерьевич, аспирант, сотрудник кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Баранов Никита Олегович, студент 4 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Зеленская Александра Дмитриевна, студентка 2 курса факультета нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. - М.: Глобус, 2008. - 144 с.
2. Квасников М. Ю., Романова О. А. Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Киселёв М.Р., Королёв Ю.М., Крылова И.А., Антипов Е.М., Силаева А.А. Получение металлополимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде полимерных электролитов и металлов// Высокомолекулярные соединения. сер. А. – 2015.- Т. 57, №4. - С.361-367.
3. Силаева А. А., Квасников М. Ю., Варанкин А. В., Антипов Е. М., Киселев М. Р., Крылова И. А. Лакокрасочные теплопроводящие медь-полимерные покрытия// Журнал прикладной химии. – 2015. - Т. 88, № 12. - С. 1699
4. Павлов А.В., Лукашина К.В., Лукьянскова А.И., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. Изучение возможности получения металлополимерных покрытий на основе цинка и полимерного электролита методом катодного электроосаждения //Успехи в химии и химической технологии. - 2014. - Т. 28, № 3 (152). - С. 58-60
5. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Лукашина К.В. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка//Химическая промышленность сегодня. - 2015. - № 2. - С. 18-23.
6. П.И. Зубов, Л.А. Сухарева Структура и свойства полимерных покрытий. – М.: Химия, 1982. - 255 с.
7. Vertuest P. Anti-corrosion properties of zinc powder paintings using nano zinc metal powder/ P. Vertuest// China coatings journal. – 2009. – July. – P. 24-36.

Pavlov Alexander Valeryevich, Kvasnikov Mikhail Yuryevich, Baranov Nikita Olegovich, Zelenskaya Alexandra Dmitrievna*

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

* e-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru

PREPARATION OF THE STEEL SUBSTRATE BEFORE APPLICATION OF THE ZINC-POLYMER LACQUER AND PAINT COATINGS OBTAINED BY CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Abstract

The influence of surface preparation of steel on the corrosion resistance of zinc- polymer lacquer and paint coatings obtained by a combination of the two processes (cathodic electrodeposition and electrolytic metal recovery) was studied.

Key words: degreasing, phosphating, cathodic electrodeposition, lacquer and paint coatings.

УДК 541.64:547.241

Д. В. Панфилова*, И. М. Трушкина, Е. А. Заборин

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: dasha_panfilova@mail.ru

ГИБРИДНЫЕ СИЛОКСАН-ФОСФАЗЕНЫ

В результате работы были синтезированы гибридные силоксан-фосфазены на основе п-формилфеноксциклотрифосфазена и промышленного силана АГМ-9. Полученные соединения охарактеризованы посредством ^{31}P и ^1H ЯМР-спектроскопии. Данные гибридные материалы представляют значительный интерес в качестве термо- и морозостойких герметиков и компаундов.

Ключевые слова: фосфазены, силоксаны, циклотрифосфазен, герметик, термостойкость.

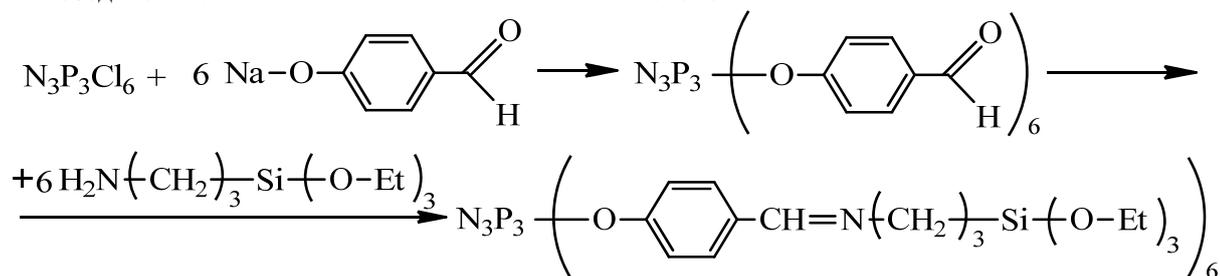
В настоящее время все больше возрастает интерес к фосфазенам. Он вызван их высокой химической универсальностью и разнообразием практического применения. Благодаря органо-неорганической природе фосфазенов, полученные материалы обладают уникальными свойствами, такими как огнестойкость [1, 2], значительная термо- и теплостойкость [3]. Фосфазеновые производные с различными функциональными группами могут быть использованы в качестве отвердителей эпоксидных смол [4, 5], в стоматологических композициях [6-9], а также для получения металлокомплексов [10, 11].

Полисилесквиоксаны обладают высокой термической стабильностью, а также повышенными механическими, диэлектрическими и оптическими свойствами [12]. Благодаря совмещению фосфазенов и силоксанов возможно получить новые перспективные соединения, которые будут сочетать в себе свойства двух классов веществ.

Данная работа посвящена синтезу полисилесквиоксанов с циклотрифосфазеновыми фрагментами и разработке технологически простого и экономически выгодного способа получения данных соединений.

Фосфазеновый тримерный цикл имеет шесть, соединенных с атомами фосфора, функциональных заместителей, варьируя которые можно придать соединениям различные полезные качества, такие как повышенные термостабильность и адгезия ко многим материалам, огнестойкость, способность к комплексообразованию и др. Комбинированием данных соединений с промышленными силоксановыми мономерами, такими как АГМ-9 можно не только значительно повысить термо- и теплостойкость синтезированных на их основе полимеров, но и значительно увеличить их морозостойкость и эластичность, что позволит применять данные продукты в качестве исходных веществ для получения различных покрытий и герметиков, пригодных для эксплуатации в широком интервале температур, а также являющихся негорючими.

В качестве исходного фосфазенового фрагмента был использован п-формилфеноксциклотрифосфазен, полученный реакцией гексахлорциклотрифосфазена с натриевой солью п-гидроксибензальдегида, который затем был обработан промышленным силаном АГМ-9 по схеме:



В соответствии со схемой сначала была получена натриевая соль п-гидроксибензальдегида пералкоголизом этилатом натрия, а после проведена реакция с гексахлорциклотрифосфазеном в среде тетрагидрофурана при температуре кипения растворителя. Полученный продукт был растворен в хлороформе, смешан с АГМ-9 и при комнатной температуре выдержан 10 часов. В результате было получено основание Шиффа, которое представляет собой вязкий маслообразный продукт. Соединения были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии.

Из ^{31}P ЯМР-спектра (рис. 1) следует, что в процессе реакции и в полученном продукте сохраняется фосфазеновый цикл, об этом свидетельствует синглет в области 8,4 м.д.

По отсутствию сигнала протона формильной группы в ^1H ЯМР-спектре (рис. 2), а также по соотношениям интегральных интенсивностей протонов азометиновой группы, ароматического кольца и метиленовой группы, соединенной с атомом азота в силане, можно заключить, что реакция между формилфосфазеном и АГМ-9 прошла полностью.

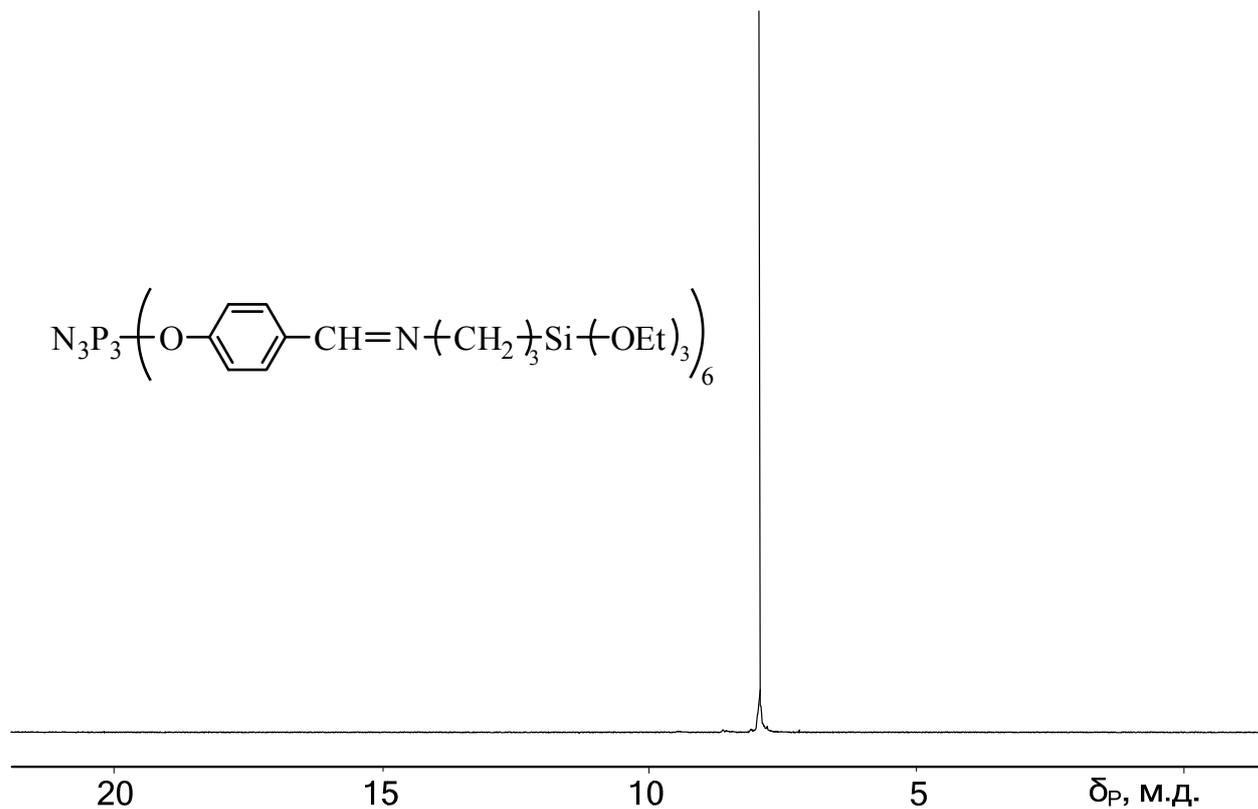


Рис. 1. ^{31}P ЯМР-спектр гибридного силоксан-фосфазена

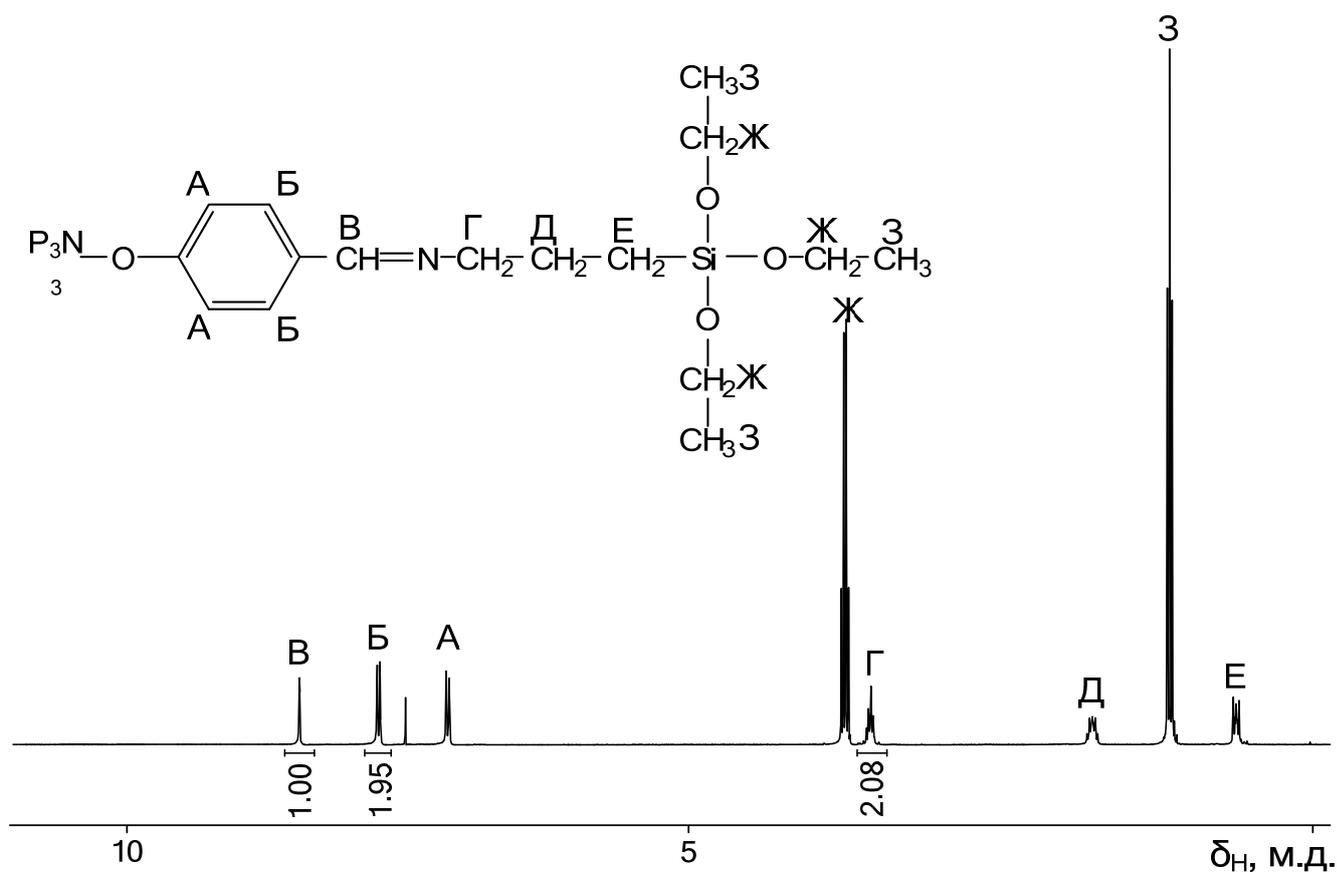


Рис. 2. 1H ЯМР-спектр гибридного силоксан-фосфазена

В результате проведенного исследования были получены и охарактеризованы гибридные силоксан-фосфазены, которые являются перспективным материалом для строительной, авиационной, космической, оборонной и радиоэлектронной

отраслей, и может быть использован в качестве антикоррозионных покрытий, термо- и морозостойких негорючих герметиков и компаундов.

Панфилова Дарья Викторовна, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Трушкина Ирина Михайловна, студентка 4 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Заборин Евгений Алексеевич, магистр кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Панфилова Д.В. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // Олигомеры-2015 тезисы докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. (Волгоград, 1-6 июня 2015 г.) – Волгоград, 2015. – С. 242.
2. Terekhov I.V. Hexa-para-aminophenoxycyclo-triphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins //International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42. – № 7. – С. 131-134.
3. Чистяков Е.М. Термическая поликонденсация гекса-пара-гидроксиметилфеноксидциклотри-фосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2012. – Т. 54. – № 8. – С. 1330-1335.
4. Бригаднов К.А. Модификаторы эпоксидных олигомеров на основе циклических хлорфосфазенов //Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28. – № 3 (152). – С. 11-14.
5. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов //Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 5 (98). – С. 75-77.
6. Kireev V.V. Polymeric dental composites modified with carboxy phosphazene methacrylates //Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – Т. 88. – № 5. – С. 866-870.
7. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности VII Международная конф. Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. (Москва, 28 октября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 168-170.
8. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органооксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения //Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 26-31.
9. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science. Series B. – 2013. – Т. 55. – № 5-6. – С. 355-359.
10. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С. Новые наноразмерные дикетосодержащие лиганды на основе циклофосфазенов // Химическая технология функциональных наноматериалов тезисы Всеросс. молодежной конф. с международным участием (Москва, 26-27 ноября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 211-212.
11. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез β -дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксидциклотрифосфазена //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4 (133). – С. 114-117.
12. Sodkhomkhum R., Ervithayasuporn V. Synthesis of poly(siloxane/double-decker silsesquioxane) via dehydrocarbonative condensation reaction and its functionalization //Polymer. – 2016. – № 86. – P.113-119.

Panfilova Darya Viktorovna, Trushkina Irina Mickailovna, Zaborin Eugeni Alekseevich*

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

* e-mail: dasha_panfilova@mail.ru

HIBRID SILOXANE-PHOSPHAZENES

Abstract

The hybrid silicon-phosphazenes based on p-formilphenoxycyclotriphosphazene and industrial silane AGM-9 were synthesized. The obtained compounds were studied by ^1H and ^{31}P -NMR spectroscopy. These hybrid materials are of a strong interest as a thermo- and cold-resistant sealants and compounds.

Key words: phosphazenes, siloxanes, cyclotriphosphazene, sealant, heat resistance.

УДК 678.743.22

А. Н. Пачина, Н. Н. Тихонов*, А. С. Кассин

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: nik270651@yandex.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОБЕНТОНИТА С ЦЕЛЬЮ УЛУЧШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

В результате работы были испытаны рецептуры с дозировкой органобентонита от 0 до 1,5 phg. Было исследовано влияние органобентонита на физико-механические и технологические свойства изделий из ПВХ. В результате проведенных испытаний было показано, что органобентонит оказывает значительное влияние на технологические и эксплуатационные свойства изделий из ПВХ.

Ключевые слова: поливинилхлорид, органобентонит, ударная вязкость, относительное удлинение, прочность.

На сегодняшний день поливинилхлорид (ПВХ) является одним из наиболее востребованных на рынке полимерных продуктов. Такая популярность обусловлена доступностью и низкой стоимостью сырья для получения данного полимера. Сочетание ценных эксплуатационных характеристик с возможностью получения на его основе полимерных материалов с необходимым диапазоном свойств также определяют широкое применение ПВХ. Но, наряду с неоспоримыми достоинствами данного полимерного материала, он обладает и рядом недостатков: низкой устойчивостью к ударным нагрузкам, низкой морозостойкостью, ползучестью при длительном действии постоянных напряжений. ПВХ не перерабатывается в чистом виде в силу низкой устойчивости к действию высоких температур, а также его коррозионной активности в сочетании с высокой вязкостью расплава. [1] Следует отметить также, что температура его разложения значительно ниже температуры течения. Таким образом, для получения материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами разработан целый ряд методов регулирования этих характеристик. Одним из таких методов является введение модификаторов.

К числу наиболее перспективных методов регулирования свойств полимеров можно отнести использование наполнителей с чрезвычайно малым размером частиц и большой удельной поверхностью. В данном исследовании в качестве модификатора ПВХ использовали органобентонит.

При работе с высокодисперсными наполнителями возникают трудности, связанные с приготовлением композиции: наночастицы органобентонита стремятся агломерировать в более крупные агрегаты, что, в свою очередь, сводит на нет эффект от использования этого вещества. Поэтому частицы органобентонита диспергировали при помощи ультразвука в среде промежуточного носителя, в качестве которого был использован диоктилфталат (ДОФ), а затем данную суспензию непосредственно смешивали с ПВХ.

Технологические свойства материалов на основе ПВХ оценивались по величине показателя текучести расплава (ПТР). По результатам проведенного исследования установлено, что введение в композицию органобентонита приводит к некоторому увеличению текучести модифицированных материалов: при введении в ПВХ 0,5 масс. ч. органобентонита ПТР увеличивается с 1,6 до 2,1 г/10мин (рис. 1).

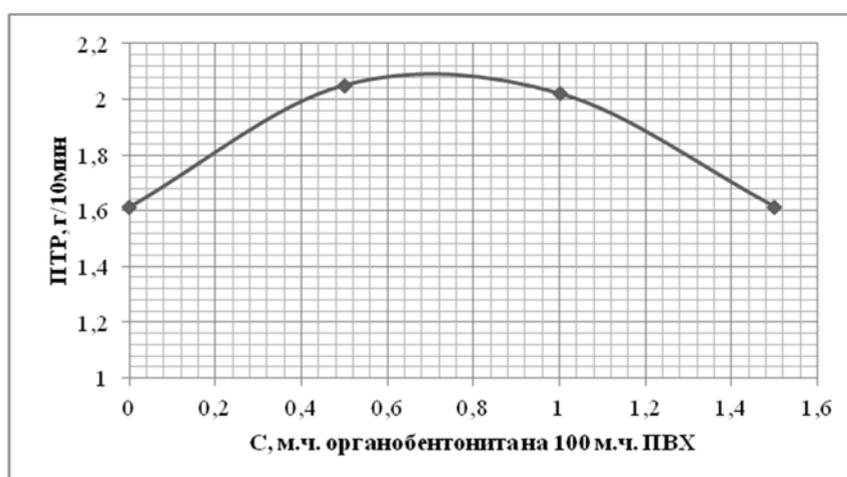


Рис.1. Зависимость ПТР ПВХ от содержания органобентонита

Что касается влияния органобентонита на деформационно-прочностные свойства, то можно отметить, что использование малых количеств модификатора позволяет заметно улучшить физико-механические свойства полимерного материала. Так, на рис. 2 показано, что введение в состав композиции 0,5 м.ч. органобентонита приводит к увеличению ударной вязкости почти в 4 раза (со 110 до 450 кДж/м²). Экстремальный характер данной зависимости можно объяснить частичным

агломерированием наномодификатора при увеличении его концентрации.

Аналогичная ситуация наблюдается в отношении прочности и относительного удлинения материалов на основе ПВХ (рис. 3-4). Прочность модифицированного полимера в исследуемом интервале концентраций органобентонита увеличивается с 57 до 70 МПа, а относительное удлинение – с 10% до 25%.

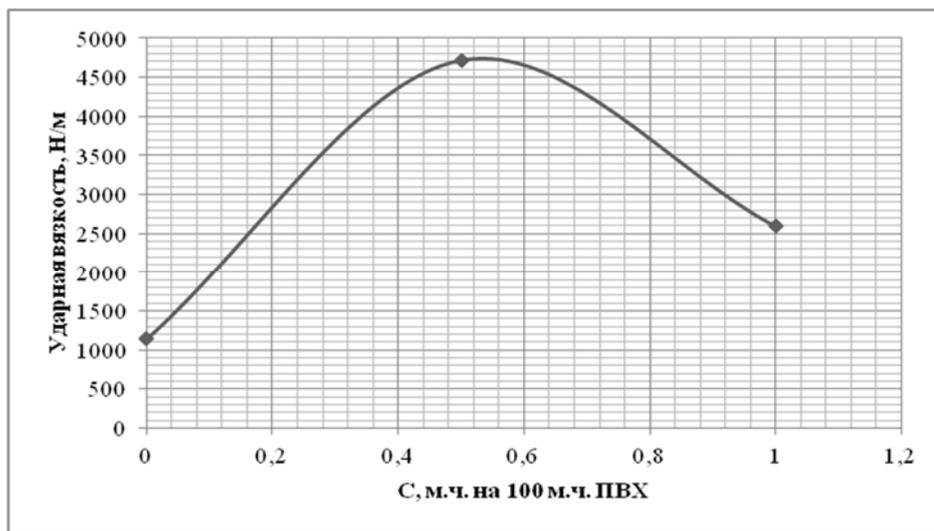


Рис.2. Зависимость ударной вязкости от содержания органобентонита

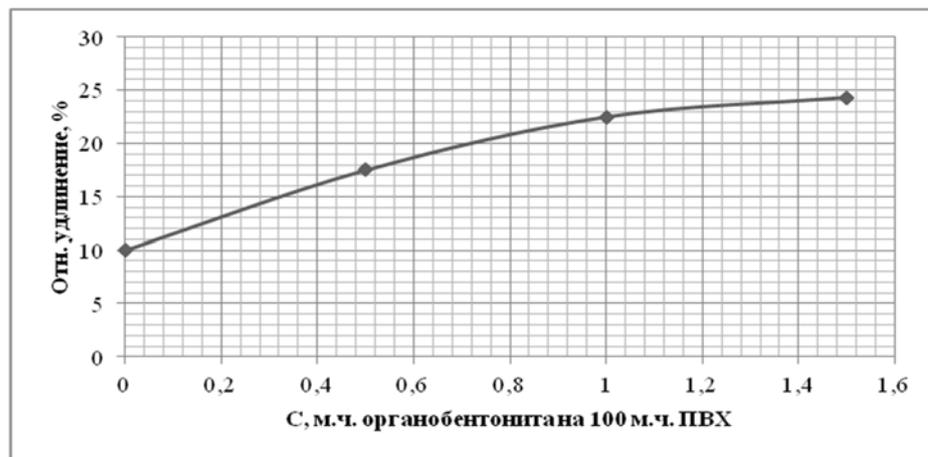


Рис.3. Зависимость относительного удлинения от содержания органобентонита

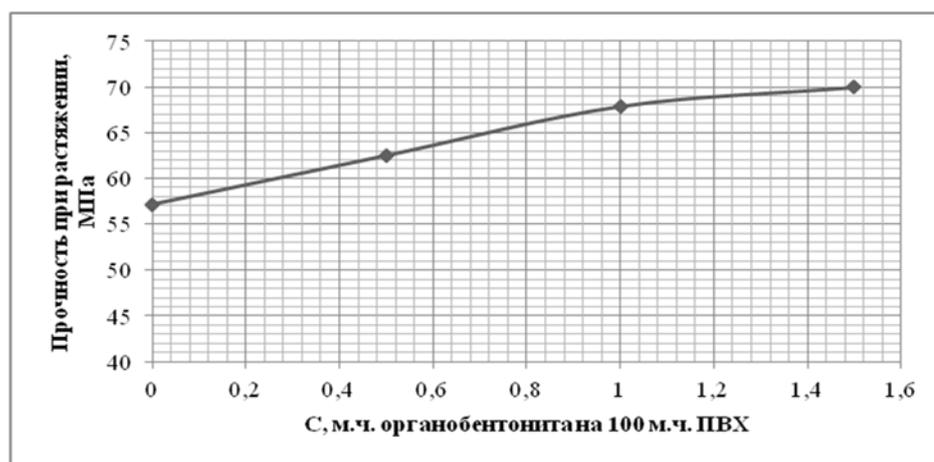


Рис.4 Зависимость прочности при растяжении от содержания органобентонита

Обнаруженный эффект упрочнения поливинилхлорида органобентонитом можно связать с ростом подвижности структурных элементов полимерной матрицы в присутствии наночастиц, о чём свидетельствует увеличение высокоэластической деформации у модифицированных полимеров на термомеханических кривых (рис 5). Это приводит к большей завершённости релаксационных

процессов и, соответственно, - к меньшему уровню остаточных напряжений.

Выводы:

Изучено влияние содержания органобентонита на свойства ПВХ.

Установлено, что использование органобентонита при оптимальных концентрациях позволяет повысить физико-механические свойства полимера и улучшить его перерабатываемость.

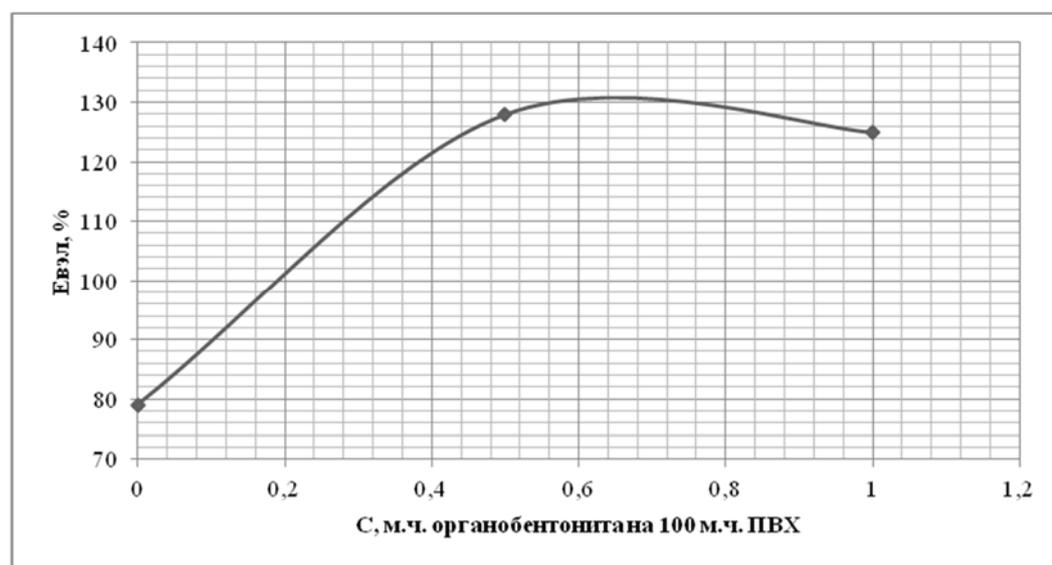


Рис.5. Зависимость высокоэластической деформации от содержания органобентонита.

Пачина Анжелика Николаевна, магистрант кафедры технологии переработки пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Тихонов Николай Николаевич, к.х.н., доцент РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Кассин Артём Сергеевич, аспирант кафедры технологии переработки пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Гроссман Р. Руководство по разработке композиции на основе ПВХ. Спб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с
2. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Спб: Профессия, 2007. – 728 с.
3. Ульянов В. М., Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1992. – 288 с.

Pachina A. N., Tikhonov N. N., Kassin A. S.*

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

email: nik270651@yandex.ru

DETAPPLICATION OF ORGANOBEENTONITE FOR IMPROVING OF TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF POLYVINYLCHLORIDE.

Abstract

As a result of the work carried out the several formulations at a dosage of organobentonite from 0 to 1.5 phr were tested. It was studied the effect of organobentonite on physicochemical and technological properties of PVC products. As a result of tests, it was proved that a organobentonite has a significant impact on technological and operational properties of PVC products.

Key words: polyvinylchloride, organobentonite, toughness, elongation, strength.

УДК 544.421.42:536.755

А. В. Пожарицкая*, М.А. Шлёнова, В.И. Чурбакова, Т.М. Ракова, М.Ю. Квасников

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: klimova.nastya.93@yandex.ru

КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЭПОКСИАМИННОГО ПОЛИМЕРНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Определены оптимальные параметры катодного электроосаждения аминсодержащего эпоксидного полиэлектролита на стальную, латунную и медную подложки, Изучена зависимость силы тока от времени. Определены свойства покрытий. Установлено, что природа подложки влияет как на процесс катодного электроосаждения, так и на свойства получаемых покрытий.

Ключевые слова: катодное электроосаждение, аминсодержащие эпоксидные полиэлектролиты.

Данная работа является продолжением исследований метода окраски катодным электроосаждением. Отличием от других в данной работе является использование в качестве подложки стали, меди и латуни. Выбор таких подложек основан на необходимости использования некоторыми отраслями современной промышленности указанных металлов в качестве конструкционных. Из сплавов меди производят изделия с повышенной коррозионной устойчивостью, тяжело нагруженные детали в моторо- и судостроении, для общего и морского машиностроения, а также трубы конденсаторов паровых турбин, листы, ленты, трубы, проволоку, зубчатые колеса, отливки. Поэтому цель настоящей работы было выяснить возможность получения полимерных покрытий методом катодного электроосаждения на латуни и на меди, а также

изучить свойства этих покрытий. Ранее подобных работ нами не было обнаружено.

В качестве пленкообразователя для катодного электроосаждения был выбран эпоксиаминный аддукт, модифицированный блокированным изоцианатом[1], – связующее лакокрасочного материала для катодного электроосаждения. Покрытия после нанесения отверждались при 180⁰С в течение 20 минут.

Было определено оптимальное напряжение катодного электроосаждения, которое варьировалось в пределах от 140В до 240В с шагом 10 В, время процесса 120с, температура раствора связующего 30⁰С. На рис.1 представлена зависимость удельной массы покрытия на различных подложках – стальной, медной и латунной от задаваемых значений напряжения.

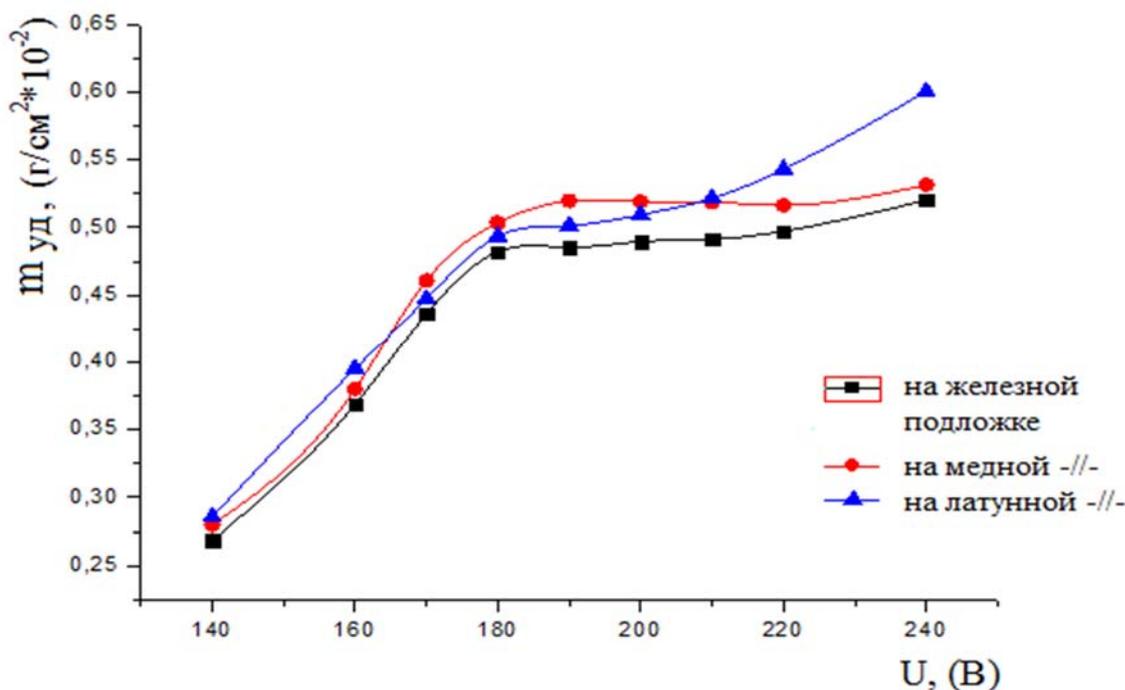


Рис. 1. Зависимость удельной массы покрытия от напряжения

Видно, что оптимальное напряжение для нанесения эпоксиаминных полимерных электролитов на все подложки составляет 180-200 В. При выбранном напряжении покрытия получились ровные, гладкие, глянцевые, дефекты отсутствовали. Следует отметить, что удельная масса покрытий несколько больше на медной подложке (минимальная - на железной). Можно предположить, что это связано с большей

электропроводностью меди. С дальнейшим увеличением напряжения наблюдается дефект «переосаждения».

На рис.2. представлена зависимость прироста удельной массы от времени нанесения при выбранном оптимальном напряжении на различных подложках. Процесс проходил при постоянном напряжении, время варьировалось в пределах от 0 с до 190 с, температура раствора связующего 30 °С.

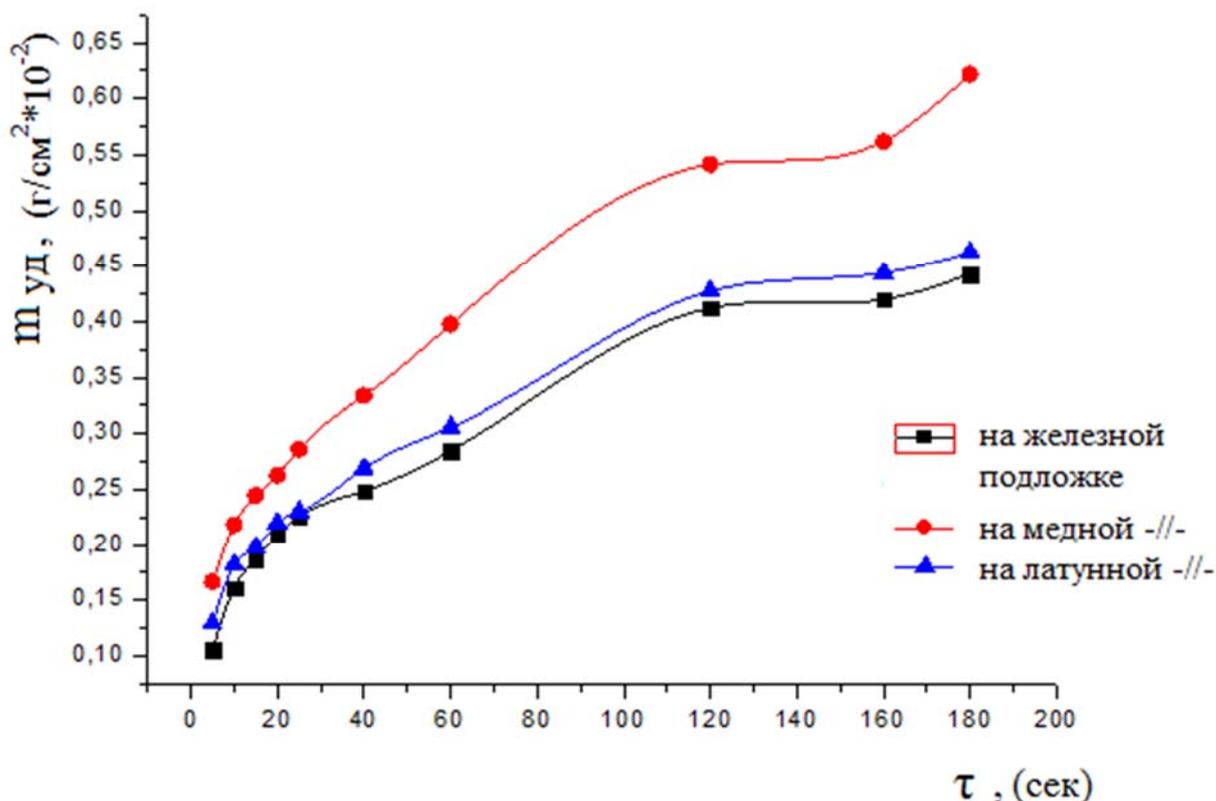


Рис. 2. Зависимость удельной массы покрытия от времени нанесения

Видно, что наибольшая масса покрытий при электроосаждении образуется на медной подложке. Существенного различия в массе покрытий на стальной и латунной подложке не обнаружено.

На рис.3 представлена зависимость изменения тока электроосаждения от продолжительности электроосаждения в режиме постоянного напряжения. Видно, что наибольшая изоляция катода в процессе электроосаждения наблюдается на латунной подложке, затем на меди и наименьшая на стали. Это может быть связано с различием в химическом составе образующегося нерастворимого осадка на катоде. Известно [2], что покрытие на стали содержит значительное количество железа вследствие щелочного окисления в прикатодном слое. Медь не растворяется в сильнощелочной среде прикатодного слоя, в то время как латунь, в состав сплава которой входит цинк, может образовывать нетокопроводящие слои, состоящие из гидроксидов [3].

Для подтверждения высказанного предположения мы планируем в продолжение начатой работы определить элементный анализ

полученных катодных осадков на различных подложках с помощью метода энергодисперсионного рентгеновского анализа. Также необходимо выяснить различие в скорости осаждения, для чего будут определены послойные составы полимерного покрытия, полученные при прерывании через каждые 5 секунд длящегося 120 с процесса электроосаждения, при других одинаковых параметрах.

Были определены свойства полученных полимерных покрытий в соответствии со стандартными методами ГОСТ и ИСО. Исследование свойств покрытий показало, что адгезия по ISO 2409 на всех подложках составляет 0 баллов, на меди и латуни покрытия обладают большей, чем на стали, твёрдостью по ГОСТ Р 54586-2011 (8Н, вместо 3Н) и большим сопротивлением к удару по ГОСТ Р 54586-2011 100 см, вместо 70 см).

Таким образом, установлено, что природа подложки заметно влияет как на параметры катодного электроосаждения полиэлектролита, так и на свойства покрытий.

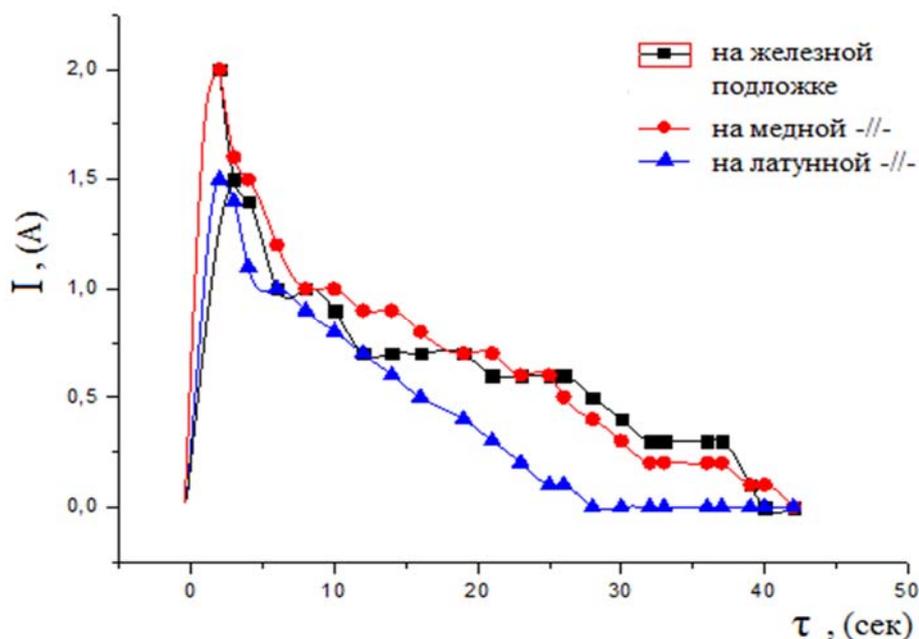


Рис. 3. Зависимость силы тока от времени нанесения аминоксодержащего эпоксидного полиэлектrolита в режиме оптимальных параметров

Пожарицкая Анастасия Вячеславовна, магистр кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Шлёнова Мария Александровна, бакалавр кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Чурбакова Виктория Игоревна, бакалавр кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва

Ракова Татьяна Михайловна, бакалавр кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С.Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемым ЛКМ// Промышленная окраска. 2008. №4. С.6-11.
2. Квасников М.Ю., Крылова И.А. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков. Часть II // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №5. С.34-39
3. Квасников М.Ю., Крылова И.А. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков. Часть III //Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №6. С.26-31

Pozharitskaia Anastasiia Vyacheslavovna, Shlenova Maria Aleksandrovna, Churbakova Viktoriya Igorevna, Rakova Tatiana Mikhailovna, Kvasnikov Mikhail Yuryevich.

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

* e-mail: klimova.nastya.93@yandex.ru

PROCESS OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION EPOXY POLYMER ELECTROLYTE ON DIFFERENT SUBSTRATES

Abstract

The optimum parameters of cathodic electrodeposition of amine epoxy polyelectrolyte for steel, brass and copper substrate, the dependence of the current strength of the time. Based on these results, it was concluded that the flow of cathodic electrodeposition process on substrates used have some differences.

Key words: electrodeposition, cathode phoresis, amine epoxy polyelectrolytes.

УДК 541.64:547

А. Ю. Порицкая^{1*}, Ю. С. Сотникова², Т. С. Демина³, В.В. Киреев¹¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия²Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия³Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: AlexandraPoritskaya@yandex.ru

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА С ОЛИГО(L,L-/L,D-ЛАКТИДАМИ) И ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Методом твердофазного синтеза получены привитые сополимеры хитозана с олиго(L,L-/L,D-лактидами). В зависимости от условий проведения процесса и характеристик исходных компонентов степень прививки составляет 4-44 мас.%. Прививка на хитозан гидрофобных цепей олиголактида во всех случаях приводит к появлению амфифильных свойств: сополимеры образуют стабильные дисперсии в хлороформе и опалесцирующие растворы в уксуснокислом водном растворе – традиционном для хитозана растворителе. Полученные сополимеры использовали для формования как дву-, так и трехмерных материалов.

Ключевые слова: хитозан, олиголактид, твердофазный синтез, привитые сополимеры, материалы.

Хитозан – продукт деацетилирования природного полисахарида – хитина, выделяемого из панциря ракообразных, членистоногих, грибов и т.д. Хитозан биосовместим, способен к биодegradации, обладает плёноч- и волокнообразующими свойствами, может проявлять бактериостатическую и противовирусную активности. Применяют хитозан в фармакологии, медицине, косметологии, биохимии и биотехнологии, в т.ч. для получения биодegradуемых матриц для тканевой инженерии [1]. Модифицирование химической структуры хитозана позволяет расширить диапазон доступных методов формования материалов на его основе и регулировать их свойства. Однако плохая растворимость хитозана затрудняет его модифицирование по растворным технологиям, а неплавкость – по расплавному. Поэтому, в работе был реализован другой подход к получению привитых сополимеров хитозана – твердофазный синтез. Он основан на механохимических процессах при одновременном воздействии давления и сдвиговых деформаций на твердые смеси сореагентов. Механохимический подход к модифицированию и синтезу различных соединений обеспечивает возможность создания технологий нового экологического уровня, так как все процессы проходят в твердой фазе и не требуют присутствия растворителей. Ранее методом твердофазного синтеза уже были получены сополимеры хитозана с короткими привитыми цепями олиголактоидов (степень полимеризации (СП) ~ 3-10) [2]. Эти сополимеры растворялись в кислых водных средах, что характерно для нативного хитозана, но проявляли сродство к органическим растворителям. Также были синтезированы сополимеры хитозана с высокомолекулярными полиэфирами (СП ≤ 2000) [3]. Они образовывали стабильные дисперсии в

хлороформе, но теряли свою растворимость в кислых водных средах.

Целью данной работы являлось исследование возможности прививки на хитозан цепей олиго(L,L-/L,D-лактоидов) со СП ≤ 70, а также оценка их свойств и возможности применения для получения материалов на их основе с использованием различных технологических приемов.

Синтез сополимеров хитозана с олиголактоидами проводили методом твердофазного реакционного смешения компонентов в двухшнековом экструдере “Berstorff ZE-40” (Германия), который оснащен не только транспортными, но и силовыми элементами, обеспечивающими условия для протекания механохимических реакций. В ходе исследования варьировалось соотношение исходных компонентов хитозана/олиголактоид, стереохимический состав олиголактоида (L,L/L,D) и характеристики исходного хитозана (таблица 1). Использовали хитозан (Х-300) с молекулярной массой (ММ) 300 кДа и степенью деацетилирования (СД) 0.85 (“Сонат”, Россия) и хитозан (Х-60) с ММ 60 кДа и СД 0.9, полученный методом твердофазного синтеза из хитина в ИСПМ РАН. Олиго(L,L-лактоид) и олиго(L,D-лактоид) с ММ 5 кДа синтезированы из соответствующих молочных кислот. Полученные продукты соэкструдирования очищали от непрореагировавшего олиголактоида ацетоном; оценивали их растворимость в хлороформе и кислых водных растворах, в т.ч. методом динамического светорассеяния и УФ-спектроскопии. Пленочные образцы (толщина ~100 мкм) получали методом сухого формования из 2%-ных растворов полимеров в 2%-ной уксусной кислоте. Также в работе исследовали возможность использования синтезированных сополимеров для получения клеточных микроносителей и макропористых гидрогелей, в т.ч. наполненных нанокристаллическими хитином и целлюлозой.

Таблица 1. Условия синтеза и выход продуктов реакции

Образец	Соотношение компонентов (г/г)	Температура соэкструдирования, °С	Степень прививки*, %
CLL с 1	X-300 / олиго(L,L-лактид) 50/50	55-60	5.4
CLL с 2	X-300 / олиго(L,L-лактид) 50/50	65-70	3.9
CLL s 1	X-60 / олиго(L,L-лактид) 40/60	50-60	35.1
CLL s 2	X-60 / олиго(L,L-лактид) 40/60	60-65	43.5
CLD s 2	X-60 / олиго(L,D-лактид) 40/60	50-55	36.7

*Степень прививки рассчитывали как отношение разницы веса сополимера и хитозана в сополимере к весу полисахарида в образце.

Оценка количества прореагировавшего олиголактида показала, что степень прививки как олиго(L,L-лактида), так и олиго(L,D-лактида) на хитозан X-60 существенно выше, чем на хитозан X-300. Полученные образцы в отличие от немодифицированного хитозана обладают сродством к органическим растворителям и образуют стабильные дисперсии в хлороформе. В то же время, их растворимость в уксуснокислом водном растворе снижается, и доля нерастворимой в 2%-ной CH_3COOH фракции составляет 12-21 мас.%. Растворимые в кислоте фракции образуют стабильные опалесцирующие растворы. Исследование 0.1%-ных растворов сополимеров в 2% уксусной кислоте методом динамического светорассеяния показало, что размер ассоциатов исходного хитозана меньше, чем размер ассоциатов, образуемых сополимерами (рис. 1). Это может быть связано как со стерическими затруднениями при упаковке макромолекул сополимеров в растворе, так и с наличием липофильных межмолекулярных взаимодействий привитых гидрофобных цепей олиголактида.

Исследование деформационно-прочностных характеристик пленок из немодифицированных образцов хитозана и сополимеров на их основе показало, что прививка на хитозан X-60 аморфно-кристаллического олиго(L,L-лактида) приводит к незначительному снижению прочности при разрыве, в то время как прививка аморфного олиго(L,D-лактида) повышает ее на 40% (рис. 2). Прививка олиго(L,L-лактида) на хитозан X-300 также приводит к увеличению прочности пленочных образцов.

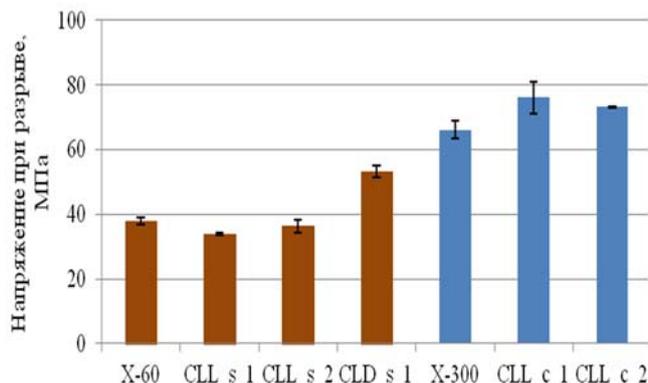


Рис. 2. Диаграмма напряжения при разрыве образцов сополимеров

Синтезированные сополимеры использовали для получения трехмерных матриц для тканевой инженерии в виде сферических микрочастиц и макропористых гидрогелей, в т.ч. наполненных нанокристаллическими полисахаридами.

Методом "масло-в-воде" были получены «самостабилизирующиеся» сферические микрочастицы, содержащие в "масляной" фазе 70 мас.% поли(L,D-лактида) и 30 мас.% сополимеров, без использования какого-либо эмульгатора в фазе водного растворителя. Выход микрочастиц сопоставим с выходом, получаемым по классической технологии с применением ПВС в качестве эмульгатора (рис. 3).

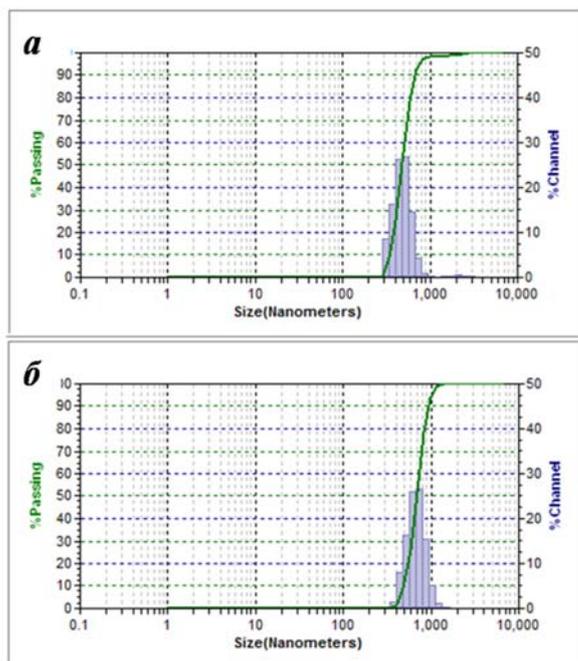


Рис. 1. Динамическое светорассеяние растворов хитозана X-60 (а) и CLD_s_2 (б)

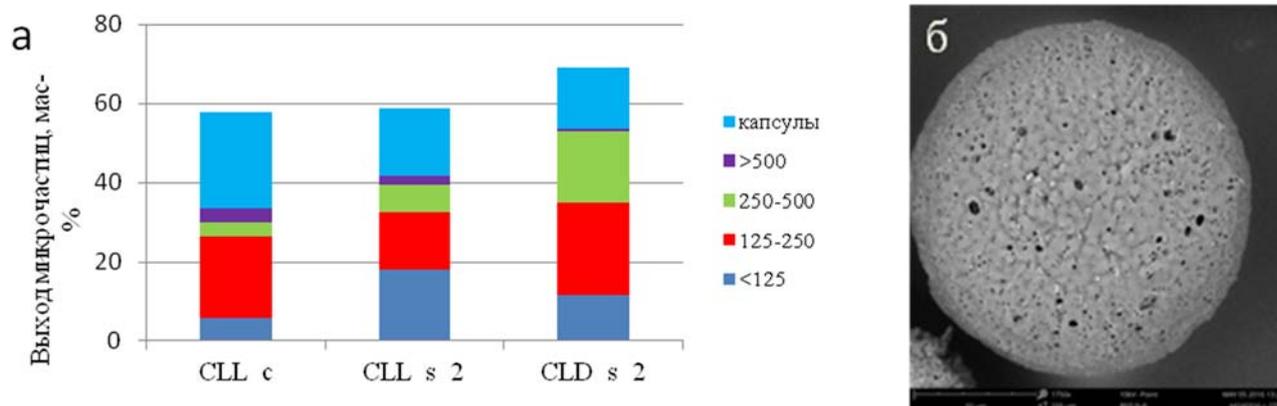


Рис. 3. Выход и распределения микрочастиц по размерам (а) и электронная микрофотография микрочастицы, полученной с использованием 30 мас-% CLD_s_2 в "масляной" фазе (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-02-06233 А). Авторы выражают благодарность Университету г.Льеж (Бельгия) за помощь в проведении работ по получению сферических микрочастиц.

Порицкая Александра Юрьевна, студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии пластмасс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Сотникова Юлия Сергеевна, студентка 4 курса института материаловедения и технологий материалов МАИ, Россия, Москва.

Демина Татьяна Сергеевна, к.х.н., старший научный сотрудник ИСПИМ РАН, Россия, Москва.

Киреев Вячеслав Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Скрыбин К.Г. Хитин и Хитозан: Получение, свойства и применение / К.Г. Скрыбин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламов. – М: Наука, 2002. – 368 с.
2. Demina T.S., Akopova T.A., Vladimirov L.V., Zelenetskii A.N., Markvicheva E.A., Grandfils Ch. Polylactide-based microspheres prepared using solid-state copolymerized chitosan and D,L-lactide // Materials Science and Engineering: C. – 2016. . – V. 59. – P. 333-338.
3. Akopova T.A., Demina T.S., Shcheqolikhin A.N., Kurkin T.S., Grandfils Ch., Perov N.S., Kechekyan A.S., Zelenetskii A.N. A Novel Approach to Design Chitosan-Polyester Materials for Biomedical Applications // International Journal of Polymer Science: V. – 2012. Doi: 10.1155/2012/827967.

Poritskaya Aleksandra Urievna^{1}, Sotnikova Julia Sergeevna², Demina Tatiana Sergeevna³, Kireev Vyacheslav Vasilievich¹*

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

²Moscow Aviation Institute, Russia, Moscow.

³Enikolopov Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Russia, Moscow.

* e-mail: AlexandraPoritskaya@yandex.ru

SOLID-STATE SYNTHESIS OF CHITOSAN/OLIGO(L,L-/L,D-LACTIDE) COPOLYMERS AND FABRICATION OF BASED ON MATERIALS

Abstract

Graft copolymers of chitosan and oligo(L,L-/L,D-lactides) were prepared by solid-state synthesis. As a function of process conditions and characteristics of initial components the grafting degree were varied in a range of 4-44 wt-%. Grafting of hydrophobic oligolactide chains onto chitosan led to amphiphilic properties of the copolymers: they possessed an ability to form stable dispersions in chloroform and opalescent solutions in aqueous acetic solvents, a traditional solution for chitosan. The prepared copolymers were used for fabrication of 2D and 3D materials.

Key words: chitosan; oligolactide, solid-phase synthesis, graft-copolymers; materials.

УДК 541.64:547.241

Т. М. Ражева, И. А. Никовский*, А. С. Тупиков

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: igornikovskiy@mail.ru

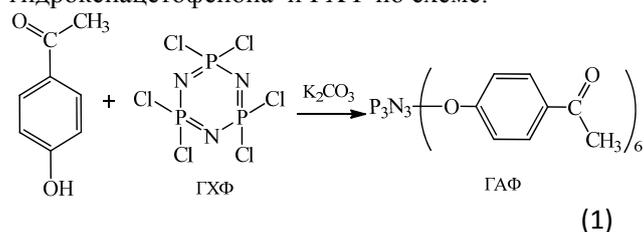
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕКСА-П-АЦЕТОФЕНОКСИ-ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНА И В-ДИКЕТОНА НА ЕГО ОСНОВЕ

Нуклеофильным замещением атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене (ГХФ) на п-ацетофенокси радикалы получено соответствующее производное, на основе которого был проведен синтез β-дикетона. Посредством твердотельной ¹³C ЯМР спектроскопии установлено, что наряду с образованием дикетона протекает значительное количество побочных реакций, в частности альдольная конденсация.

Ключевые слова: фосфазены, арилоксифосфазены, дикетоны, конденсация Кляйзена.

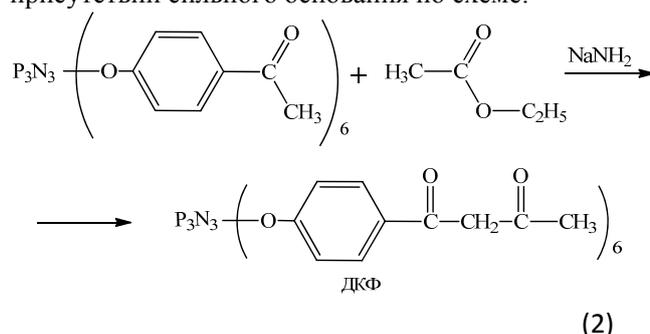
Циклические фосфазены являются важным классом неорганических гетероциклических систем в фундаментальной и прикладной науке. Их физические и химические свойства могут быть адаптированы с помощью введения различных органических радикалов [1, 2]. Циклофосфазеновая составляющая способна придавать материалам уникальные свойства, такие как негорючесть и огнестойкость, устойчивость к световому излучению [3-5]. Фосфазены и их производные применяются в различных областях науки и техники, таких как биомедицина, электроника, оптика, стоматология [5-9]. Арилоксифосфазены, благодаря своей термической и химической стойкости, находят применение и в качестве модификаторов полимеров, придавая им негорючесть, а также заметно повышают их термостойкость и физико-механические свойства [10]. Ароматические заместители фосфазенов могут содержать различные функциональные группы. В качестве таких групп могут выступать дикето-группы [11, 12]. Благодаря кето-енольной таутомерии β-дикетоны могут образовывать хелаты практически со всеми элементами периодической таблицы. Особый интерес представляют дикетонатные комплексы редкоземельных металлов, поскольку они обладают более интенсивной катионной люминесценцией [13].

Для синтеза арилоксифосфазена, содержащего дикето группы (ДКФ), в качестве исходных соединений использовали гекса-пара-ацетофеноксициклотрифосфазен (ГАФ), который в свою очередь был получен из п-гидроксиацетофенона и ГХФ по схеме:



В фосфорном ЯМР-спектре ГАФ наблюдается синглет в области 9.6 м.д, что свидетельствует о полном замещении атомов хлора в ГХФ.

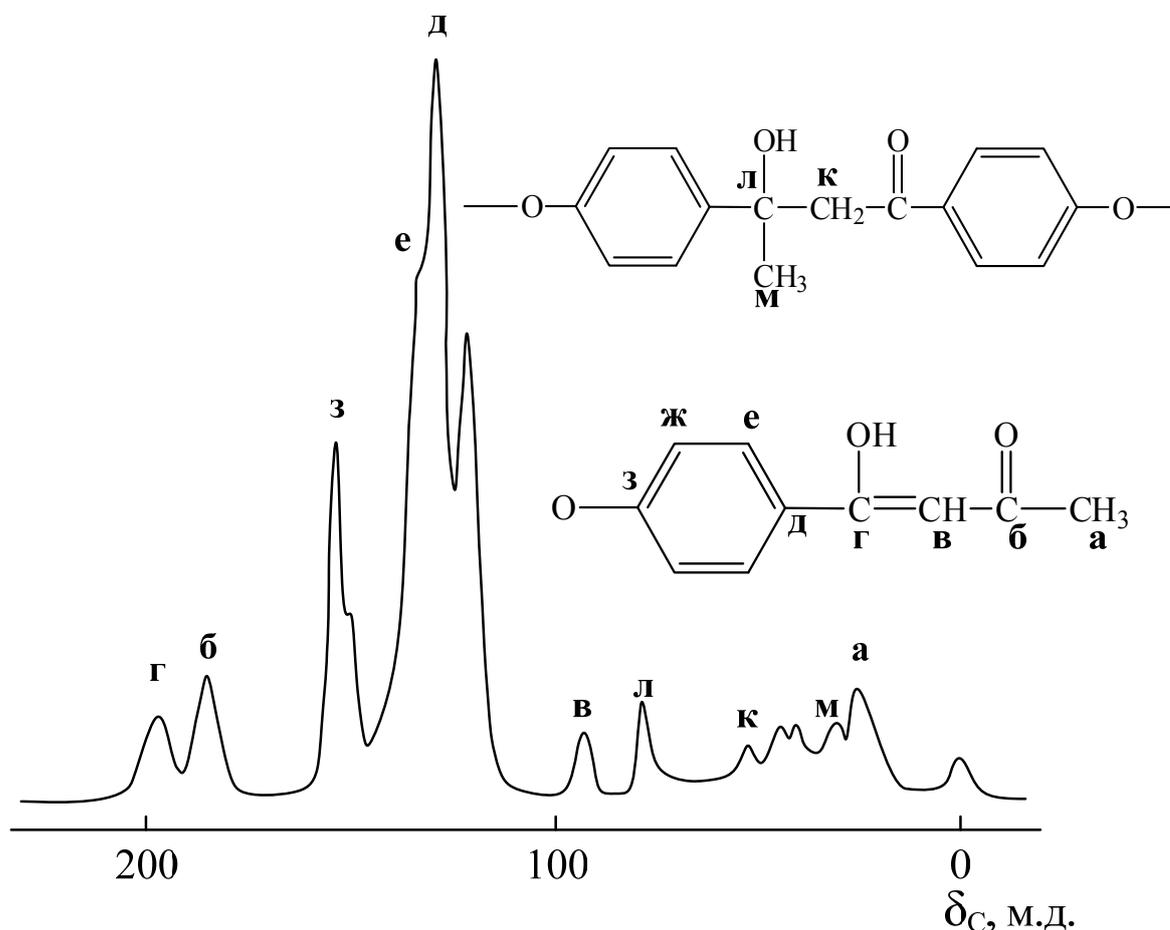
ДКФ синтезировали по методике [11] реакцией Кляйзена обработкой ГАФ этилацетатом в присутствии сильного основания по схеме:



В качестве основания был выбран амид натрия, поскольку он является более сильным основанием по сравнению с более доступными алкоголятами.

Анализ полученного соединения проводили методом твердотельной ¹³C ЯМР спектроскопии, поскольку продукт является нерастворимым. Установлено, что данная причина обусловлена протеканием альдольной конденсации кето-групп (рисунок 1).

В спектре ДКФ присутствуют также и сигналы дикето-групп, однако в виду полифункциональности исходного ГАФ даже конденсация незначительного числа кето-групп между молекулами ГАФ приводит к образованию сшитой трехмерной структуре.

Рис. 1. ^{13}C ЯМР-спектр полученного соединения

На основании вышеизложенного можно заключить, что ГАФ не подходит в качестве исходного соединения для синтеза дикетонов ввиду своей полифункциональности и склонности к альдольной конденсации.

Экспериментальная часть

Синтез ГАФ.

п-Гидроксиацетофенон (3,1 г; 0,023 моль) растворяли в 100 мл ТГФ, отдельно в круглодонной колбе объемом 250 мл, снабженной обратным холодильником и перемешивающим устройством, растворяли гексахлорциклотрифосфазен (1 г; 0,00287 моль) в ТГФ (50 мл); полученные растворы смешивали, добавляли K_2CO_3 (2,96 г; 0,0287 моль). Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали на масляной бане в течение 7 часов при температуре кипения растворителя, после чего отфильтровывали от осадка. Растворитель отгоняли на роторном

испарителе, полученное вещество сушили в вакууме при 50°C до постоянной массы. Продукт очищали перекристаллизацией из смеси хлороформ-этанол. Выход 70%.

Синтез ДКФ.

В плоскодонной пробирке, снабженной мешалкой, обратным холодильником и инертной атмосферой, готовили дисперсию NaNH_2 (0,124 г 0,00318 моль) в ТГФ (10 мл) и приливали раствор гексапараацетофенокси-циклотрифосфазена (0,5 г 0,00053 моль) в ТГФ (10 мл). Через 5 мин интенсивного перемешивания прикапывали этилацетат (0,78 мл 0,7 г 0,00795 моль). Процесс вели 40 мин при 40°C , после чего реакционную смесь выливали в 150 мл 5% раствора соляной кислоты. Осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции по лакмусу и сушили в вакууме до постоянной массы.

Ражева Татьяна Михайловна, студентка 3 курса факультета Нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Никовский Игорь Алексеевич, студент 4 курса факультета Нефтегазохимии и полимерных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тупиков Антон Сергеевич, аспирант, учебный мастер кафедры Химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Панфилова Д.В. Огнестойкие и негорючие эпоксидные олигомеры // Олигомеры-2015 тезисы докл. V Международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров. (Волгоград, 1-6 июня 2015 г.) – Волгоград, 2015. – С. 242.
2. Терехов И. В. и др. Синтез арилоксициклотрифосфазенов с амино и гидроксигруппами //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4 (133).
3. Terekhov I.V. Hexa-para-aminophenoxycyclo-triphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins //International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42. – № 7. – С.131-134.
4. Чистяков Е.М. Эпоксидные производные олигомерных арилоксифосфазенов //Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 5 (98). – С. 75-77.
5. Fluorenylidene bridged cyclotriphosphazenes: ‘turn-off’ fluorescence probe for Cu 2+ and Fe 3+ ions / Çiftçi G. Y. [et al.] Dalton Transactions. 2013. V. 42. №. 41. P. 14916-14926.
6. Чистяков Е. М. и др. Метакриловые производные олигомерных арилоксифосфазенов //Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – №. 5 (85). – С.34-40.
7. Andrianov A. K., Marin A., Chen J. Synthesis, properties, and biological activity of poly [di (sodium carboxylatoethylphenoxy) phosphazene] //Biomacromolecules. 2006–.V. 7. – №. 1. – P. 394-399.
8. Панфилова Д.В., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Разработка добавки для повышения адгезии стоматологических материалов // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности VII Международная конф. Российского химического общества имени Д.И. Менделеева. (Москва, 28 октября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 168-170.
9. Гапочкина Л.Л. Модифицированные метакриловыми производными органооксифосфазенов полимерные композиты стоматологического назначения //Химическая промышленность сегодня. – 2010. – № 10. – С. 26-31.
10. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclotriphosphazene // Polymer Science. Series B. – 2013. – Т. 55. – № 5-6. – С. 355-359.
11. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Хуказова О.С. Новые наноразмерные дикетосодержащие лиганды на основе циклофосфазенов // Химическая технология функциональных наноматериалов тезисы Всеросс. молодежной конф. с международным участием (Москва, 26-27 ноября 2015 г.) – Москва, 2015. – С. 211-212.
12. Тупиков А.С., Чистяков Е.М., Киреев В.В. Синтез β-дикетона на основе гекса-параметилкарбоксифеноксидтрифосфазена //Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – № 4 (133). – С. 114-117.
13. Vigato P. A., Peruzzo V., Tamburini S. The evolution of β-diketone or β-diketophenol ligands and related complexes // Coordination Chemistry Reviews. 2009. – V. 253. – №. 7. – P. 1099-1201.

Razheva Tatyana Mikhailovna, Nikovsky Igor Alekseevich, Tupikov Anton Sergeevich*

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

* e-mail: igornikovskiy@mail.ru

PREPARATION OF HEXA-P-ACETOPHENONE-CYCLOTRIPHOSPHAZENE AND DIKETONE BASED ON IT

Abstract

Nucleophilic substitution of chlorine atoms in hexachlorocyclotriphosphazene (GHF) on p-acetophenone radicals obtained corresponding derived based on which the synthesis of β-diketone was carried out. By MAS 13C NMR spectroscopy established that together with the formation of the diketone occurs a significant amount of side reactions, particularly aldol condensation.

Key words: phosphazene, diketones, aryloxyphosphazenes, Claisen condensation.

УДК 541.64:547.245

И. А. Сарычев*, С.Н. Филатов, В. В. Воробьева, А. В. Комагоркина

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: yahoo123-92@mail.ru

КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОАМИНОСИЛОКСАНЫ

В представленной работе на основе 3-аминопропилдиэтоксиметилсилана, триэтоксиметилсилана и малеинового ангидрида синтезированы и охарактеризованы при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии олигоаминосилоксаны, содержащие карбоксильные группы в боковой цепи, пригодные к дальнейшей модификации. Данные соединения интересны как модификаторы полимерных композиционных материалов, а также могут использоваться в качестве аппретов и отвердителей эпоксидных смол.

Ключевые слова: силоксаны, олигоаминосилоксаны, гидролитическая соконденсация, ацилирование, адгезия.

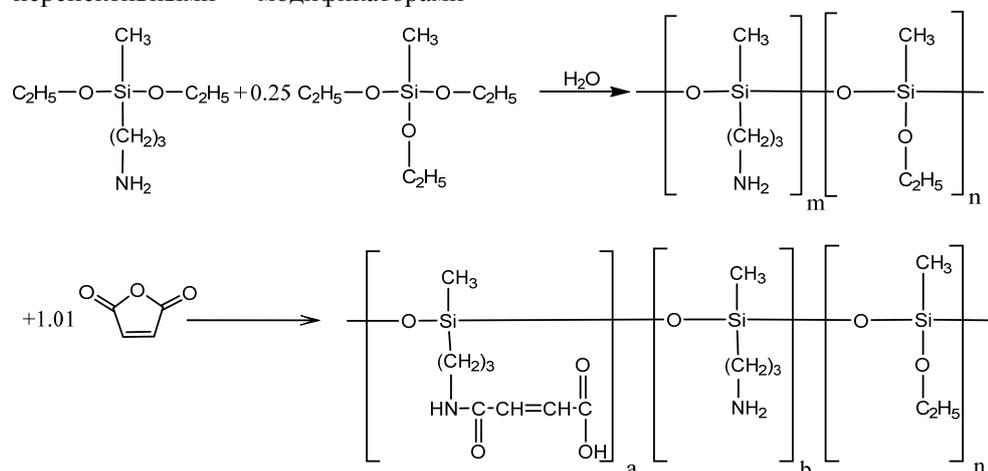
Получение полимерных композиций, обладающих всем спектром свойств, предъявляемых к ним, невозможно без эффективных синтетических модифицирующих добавок. При этом не существует универсального синтетического решения для полимерных композиций. В настоящее время неослабевающий интерес представляют функциональные силаны и полисилоксаны, которые могут использоваться в составе различных композиционных материалов, красок, в качестве аппретирующих добавок [1], высококачественных смазок [2], водоотталкивающих агентов [3] и в медицине [4]. Основой таких материалов являются функциональные полисилоксаны различного строения с всевозможными органическими группировками в боковой цепи.

Данная работа посвящена синтезу олигоаминосилоксанов с карбоксильными группами в боковой цепи, пригодных к дальнейшей модификации. Синтезированные соединения, имея в своем составе несколько функциональных групп, могут найти применение в различных сферах промышленности благодаря простоте получения и относительно невысокой стоимости. Получение таких олигосилоксанов с аминными и карбоксильными группами указанным способом ранее в литературе не описано. Однако, наличие в их цепи, наряду с силоксановой основой, реакционноспособных функциональных групп, делает их перспективными модификаторами

полимерных композиционных материалов, в том числе стоматологического назначения.

Кремнийорганический скелет предполагает наличие двух заместителей при атоме кремния, чаще всего органической природы, варьируя которыми возможно создавать соединения, обладающие несколькими свойствами одновременно. Кремнийорганическая основа хорошо совмещается с неорганическими наполнителями полимерных композиционных материалов, а наличие ненасыщенной связи позволяет химически связываться с полимерной матрицей, увеличивая прочностные характеристики композиций. Наряду с введением в силоксан ненасыщенной связи, использование малеинового ангидрида при ацилировании позволяет ввести карбоксильную группу, которая способна увеличивать адгезию к металлам и гидроксилсодержащим поверхностям. Одной из основных предполагаемых сфер применения синтезированных соединений является их использование в качестве модификатора полимерных стоматологических композиций [5].

В качестве исходных соединений были использованы 3-аминопропилдиэтоксиметилсилан, триэтоксиметилсилан и малеиновый ангидрид. Карбоксилсодержащие олигоаминосилоксаны получали по следующей схеме:



Как показано на схеме, сначала гидролитической поликонденсацией в присутствии воды и при температуре кипения тетрагидрофурана был получен олигоаминосилоксан. Далее полученный раствор олигомера сушили над прокаленным сульфатом магния для удаления воды и отфильтровывали. Безводный раствор олигоаминосилоксана по каплям добавляли к раствору малеинового ангидрида в тетрагидрофуране и выдерживали при комнатной температуре 24 часа. После отгонки растворителя был получен карбоксилсодержащий олигоаминосилоксан, который представляет собой высоковязкий продукт. Полученные соединения

были охарактеризованы при помощи ЯМР-спектроскопии.

На ^1H ЯМР спектре продукта ацилирования олигоаминосилоксана в среде тетрагидрофурана (рис. 1) присутствует сигнал протона амидной группы в области 9.14 м.д., образовавшейся при присоединении малеинового ангидрида.

На основании интегральных интенсивностей сигналов протонов видно, что ацилирование проходит по каждой второй аминогруппе в олигомере, что подтверждено MALDI-TOF масс-спектрометрией олигоаминосилоксана и количественным определением содержания карбоксильных групп в ацилированном олигомере.

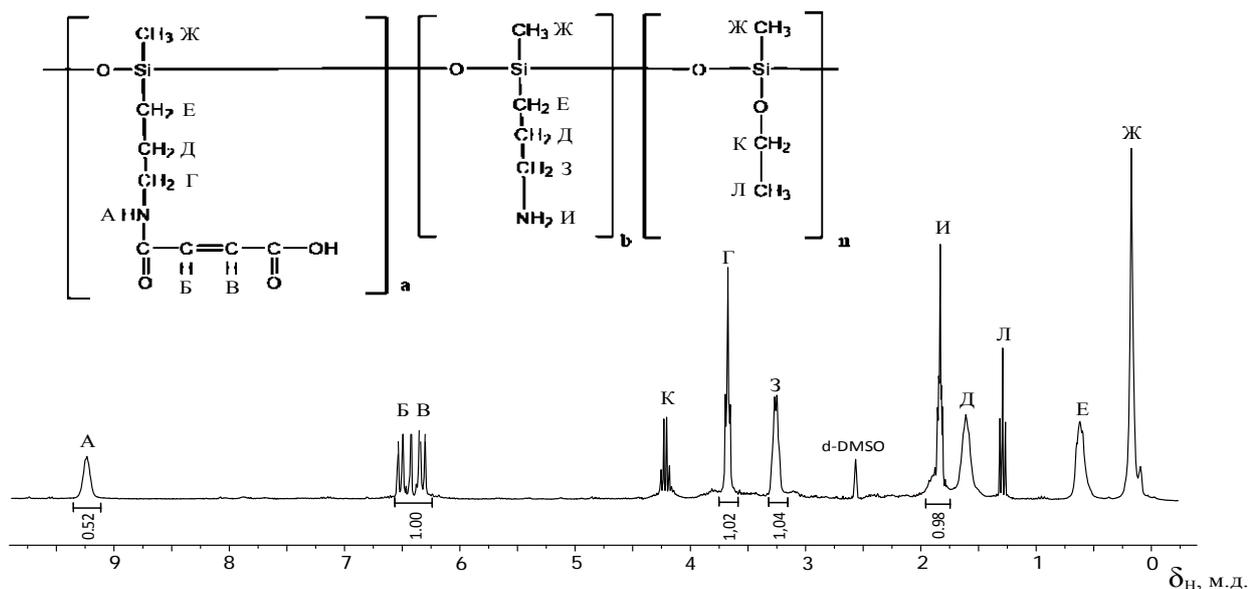


Рис. 1. ^1H ЯМР-спектр продукта ацилирования в среде ТГФ

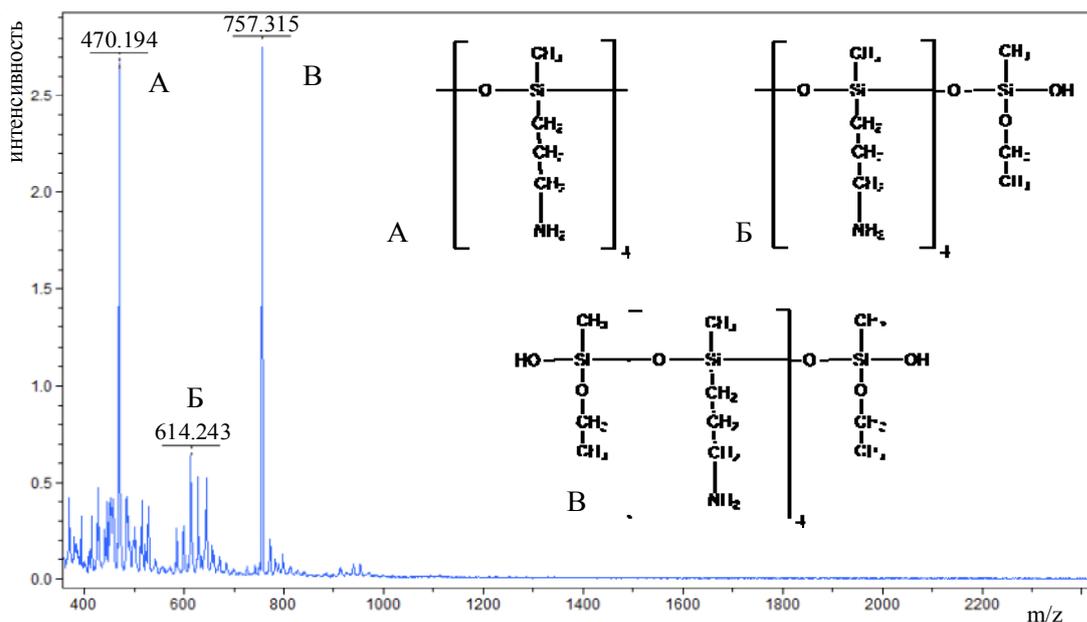


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр олигоаминосилоксана

Так на MALDI-TOF спектре (рис.2) наблюдаются сигналы трех структур. Исходя из возможного строения и молекулярной массы, структуру А $[M+H]^+$ можно отнести к циклу с четырьмя аминными группами. Две другие структуры отвечают молекулярным ионам с присоединившимся ионом натрия Б и ионами натрия и калия В. Структуры Б и В линейные и содержат непрореагировавшие этоксигруппы, сигналы которых отмечены на 1H ЯМР спектре продукта ацилирования олигоаминосилоксана в среде ТГФ (рис. 1).

Процентное содержание карбоксильных групп в ацилированном олигомере составило 19,6 % масс. Исходя из молекулярных масс олигоаминосилана и максимального теоретического процентного

содержания карбоксильных групп в ацилированном продукте, можно сделать вывод о неполном присоединении малеинового ангидрида (соотношение аминогрупп к карбоксильным равно 1:1). Вероятно, причиной неполного ацилирования является блокирование аминогруппы карбоксильной группой, что приводит к потере ее реакционной способности.

В результате данной работы были получены и охарактеризованы карбоксилсодержащие олигоаминосилоксаны, содержащие ненасыщенные связи, которые могут быть использованы в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов, в частности, стоматологического назначения, повышая прочностные характеристики базовой композиции и адгезию к зубной ткани [5].

Сарычев Игорь Анатольевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Филатов Сергей Николаевич доцент кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Воробьева Виктория Вячеславовна, студентка 3 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Комагоркина Александра Владимировна, студентка 3 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Organo and organohydrogen polysiloxanes, hydrophobicized silica, coupling agents and platinum based catalyst; textile, glass rubber: пат. 5023288 US; заявл. 29.06.89; опубл. 11.06.91
2. Applying layer of noncuring aminoalkyl terminated polysiloxane lubricant: пат. 4904433 US; заявл. 27.02.89; опубл. 27.02.90.
3. Waterproofing composition containing salt of amine-containing polysiloxane, hydrophobic solid dispersed in water: пат. 5661196 US; заявл. 8.11.93; опубл. 26.08.97.
4. Medical devices; crosslinked polysiloxane: пат. 6406792 US; заявл. 15.12.99; опубл. 18.06.02.
5. Чистяков Е. М., Филатов С. Н., Киреев В. В. Метакрилатные композиции, содержащие малеиновые производные циклотрифосфазена // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. Т. 55. – № 6. – С. 1–5.

Sarychev Igor Anatolevich, Filatov Sergey Nikolaevich, Vorobeva Viktoriya Vyacheslavovna, Komagorkina Aleksandra Vladimirovna*

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

* e-mail: yahoo123-92@mail.ru

CARBOXYL-CONTAINING OLIGOAMINOSILOXANE

Abstract

The carboxyl-containing oligoaminosiloxane based on 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane, triethoxymethylsilane and maleic anhydride were synthesized. The obtained compounds were studied by 1H -NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass-spectrometry. These multifunctional compounds are of a strong interest as a modifier polymeric composite materials and hardeners of epoxy resin.

Key words: siloxane, oligoaminosiloxane, hydrolytical co-condensation, acylation, adhesion.

УДК 544.421.42:536.755

А. А. Силаева*, А. И. Лукьянскова, А. В. Макаров, Д.А. Пелясова, М.Ю. Квасников

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: silushka92@mail.ru

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПУТЕМ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕДИ, НИКЕЛЯ И ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА КАТОДЕ

Получены медь-никель-полимерные покрытия, в ходе одновременного катодного электроосаждения аминоксодержащего пленкообразователя – полиэлектролита и электролитического восстановления меди и никеля. Исследовали механизм соосаждения металлов и полиэлектролита. Изучен состав и свойства покрытий.

Ключевые слова: электроосаждение, полиэлектролиты, металлополимерные покрытия, ацетат меди, ацетат никеля

Одним из наиболее перспективных методов нанесения лакокрасочных материалов является метод электроосаждения. Покрытия, получаемые данным методом, обеспечивают необходимую коррозионную стойкость, являются равномерными по толщине. Одно из значимых достоинств этого метода – возможность использования материалов без органических растворителей, так как процесс проводится в водных растворах связующего – полиэлектролита [1]. Ранее [2,3] было проведено совмещение процессов катодного электроосаждения полиэлектролита и электролитического восстановления металлов. В результате были получены металлополимерные покрытия на основе никелевого, цинкового и медного электролитов, сохраняющие превосходные свойства полимерного покрытия и при этом обладающие новыми необычными для полимерных покрытий свойствами, обычно присущими металлическим покрытиям, таким как твердость, прочность. Исследование свойств этих покрытий показало, что медь полимерные покрытия обладают высокими теплопроводными свойствами, но при этом не достаточной коррозионной стойкостью, в то время как никель полимерные покрытия обладают очень высокими антикоррозионными свойствами [2, 4]. В гальванической промышленности широко известны медь-никелевые покрытия, отличающиеся высокими защитными и декоративными свойствами [5].

Медь-никель полимерные покрытия, были получены путем постепенного введения растворов ацетата меди II с концентрацией $5,5 \cdot 10^{-3}$ г/л и ацетата никеля с концентрацией $7,5 \cdot 10^{-3}$ г/л с различным соотношением солей в раствор связующего, с рабочей концентрации 15%, представляющего собой эпоксиаминный аддукт с блокированными изоцианатами [1]. В режиме постоянного напряжения 200В в течение 120 с проводили окраску стальных пластин при температуре $T=30-34^{\circ}\text{C}$. Изучили свойства и состав полученных покрытий.

Полученные покрытия обладают высокими показателями прочности, высокой адгезией, а также

повышенной твердостью при неизменной прочности при изгибе по сравнению с лаковыми покрытиями.

Для выяснения влияния нового состава композиции на процесс формирования покрытий определили эквивалент электроосаждения при постоянной плотности тока. По величине эквивалента осаждения можно судить о скорости образования покрытия. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Эквивалент осаждения покрытий

Состав композиции	Эквивалент осаждения, мг/Кл
Связующее, 15%	55,5
Ni-Cu полимерная композиция	8,12
Cu-полимерная композиция	9,25
Ni-полимерная композиция	2,2
Водный раствор ацетатов $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}$	0,53

Как видно из рассчитанных параметров, при нанесении в режиме постоянного тока скорость формирования никель-медь – полимерного покрытия соответствует промежуточному значению между скоростью осаждения никель-полимерного и медь-полимерного покрытия. Следовательно, можно сделать вывод о смешанном механизме формирования покрытия. Причем эквивалент электроосаждения для Ni-Cu-полимерных покрытий снижается по сравнению с медь-полимерными покрытиями, что явно указывает на влияние никеля.

Для того чтобы понять механизм соосаждения никеля и меди в матрице полимера провели исследование покрытий с различным временем нанесения из композиции с соотношением меди и никеля 7:1 с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа, который показал массовое содержание металлов в покрытии (рис. 1).

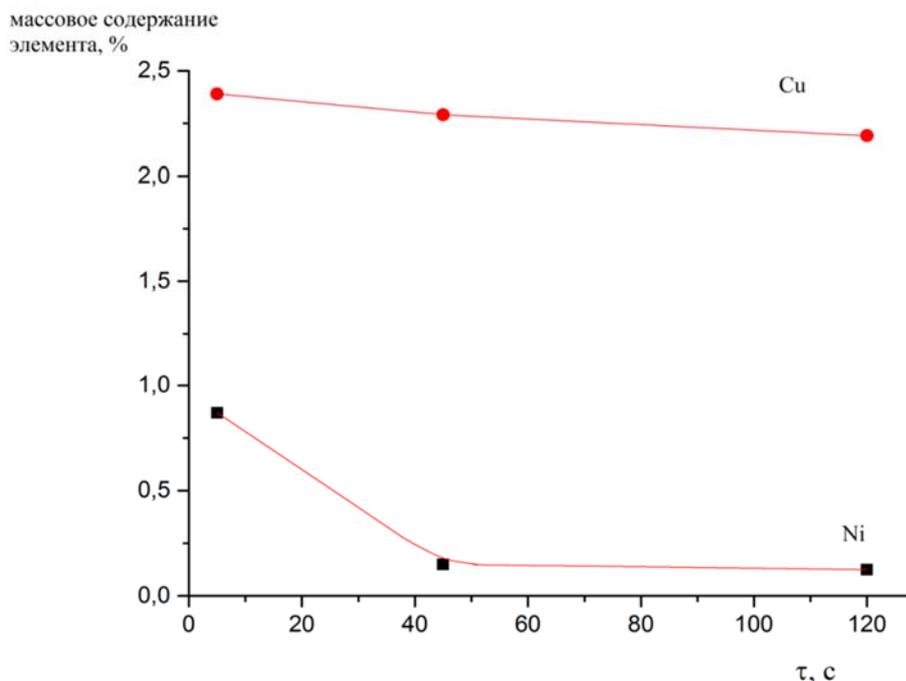


Рис. 1. Зависимость массового содержания меди и никеля в покрытии

Видно, что в полученных покрытиях присутствуют соединения, содержащие медь в количестве 2,2 % и никель - 0,13%.

По приведенным данным можно сделать предположение о механизме соосаждения меди и никеля в данных условиях: основная масса никеля осаждается на подложку в первоначальный момент времени, что согласуется с предыдущими данными [4], так как видно, что его содержание наибольшее именно в начальный момент времени. Осаждение меди имеет место на протяжении всего процесса, так как его содержание в покрытиях уменьшается незначительно.

В данной работе нам важно было изучить теплопроводность полученного покрытия. В таблице 2 представлены данные теплопроводности образцов.

Таблица 2. Данные теплопроводности покрытий

№п/п	Данные образца	λ образца, [Вт/м*К]
1	Сталь с полимерным покрытием	0.997
2	Сталь с Cu-Ni-полимер	1.460
3	Сталь с Cu-полимерным покрытием	1.835
4	Сталь с Ni-полимерным покрытием	0.758

Высокую теплопроводность имеет медь, а никель и полимер (лак) — наименьшую. Соответственно, они и будут оказывать решающее воздействие на конечный результат. Таким образом, значение теплопроводности никель-медь — полимерного покрытия располагается между

полимерным и медь-полимерным покрытием. Несмотря на то, что это значение ниже, чем у медь-полимерного покрытия, оно в 1,5 раза превышает показатель полимерного покрытия.

В соответствии со стандартным методом были проведены испытания покрытий на солейстойкости. Вид образцов после испытания представлен на рис.2. В течение 740 часов металлополимерное покрытие не показало признаков коррозии, в то время как полимерное и медное покрытия проявляют сильное отслаивание и значительную коррозию по кромкам. Также у лакового покрытия наблюдается подпленочная коррозия и значительная хрупкость, а никель-медь полимерное покрытие сохраняет свою эластичность и целостность. В области без механических повреждений сохраняются декоративные свойства.

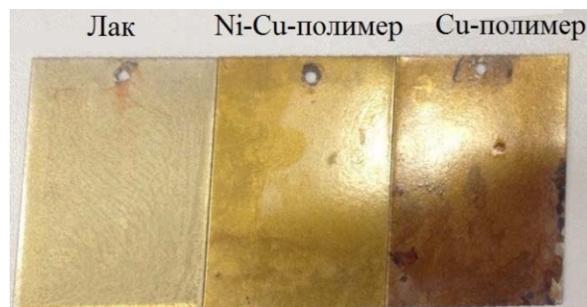


Рис. 2. Образцы покрытия после испытаний через 740 часов в 3% растворе NaCl по ГОСТ 9.401

Таким образом, доказана возможность соосаждения совместно с полиэлектролитом двух различных металлов. При этом никель оказывает значительное влияние на теплопроводность покрытий и скорость их формирования. Введением в композицию соли никеля удалось добиться улучшения коррозионной стойкости покрытий.

Силаева Анна Александровна аспирант кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Лукьянскова Анастасия Игоревна студентка кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Макаров Алексей Викторович студент кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Пелясова Дарья Александровна студентка кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Квасников Михаил Юрьевич д.т.н., профессор кафедры кафедры ХТПКЛКМиП РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Krylova I.A. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century // Progress in Organic Coating, 2001. Vol.42, P.119-131.
2. Силаева А. А., Квасников М. Ю., Варанкин А. В., Антипов Е. М., Киселев М. Р., Крылова И. А. Лакокрасочные теплопроводящие медь-полимерные покрытия // Журнал прикладной химии. – 20015 - Т. 88. № 12. С. 1699.
3. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Милютин Ю.В., Меркулова А.С., Пожарицкая А.В., Королёв Ю.М. Структура и свойства цинк-полимерных лакокрасочных покрытий, получаемых одновременным электросаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектrolита и цинка. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 1-2. С. 68-71.
4. Квасников М. Ю., Романова О. А. Уткина И.Ф., Смирнов К.Н. , Киселёв М.Р., Королёв Ю.М. , Крылова И.А. , Антипов Е.М. , Силаева А.А. Получение металлополимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде полимерных электролитов и металлов// Высокомолекулярные соединения. сер. А – 2015 – Т. 57, №4, С.361-367.
5. Беленький М. А., Иванов А. Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочное издание. – Металлургия, 1985.

*Silaeva Anna Alexandrovna**, *Lukyanskova Anastasia Igorevna*, *Makarov Aleksey Viktorovich*,
Pelysova Daria Aleksandrovna, *Kvasnikov Michail Yurievich*

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

* e-mail: silushka92@mail.ru

METAL-POLYMER COATINGS, CONTAINING AMINE-BASED POLYELECTROLYTES AND COPPER AND NICKEL ACETATES PREPARED BY METHOD OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Abstract

Copper and nickel polymer coating was obtained during the combined of cathodic electrodeposition process of amine film former - polyelectrolyte and electrolytic copper-plating. The deposition mechanism was examined. The composition and properties of the coatings were examined.

Key words: electrodeposition, polyelectrolytes, metal-coating, copper acetate, nickel acetate

УДК 539.53:678.84

А.Е. Сорокин¹, А.В. Наумкин², Л.Ф. Клабукова³, А.П. Краснов²

¹ Федеральное Государственное Унитарное Предприятие «Всероссийский Институт Авиационных Материалов», Москва, Россия

105005, Москва, ул. Радио, д. 17

² Федеральное Государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д.28

³ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: aesorokin1988@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КОНТРЕЛА ПРИ ТРЕНИИ О ПОЛИАРИЛАТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Проведено исследование поверхности контртела после трения о полиарилатные композиции. Установлено, что свойства и строение поверхности контртела после трения зависят от гибкости полимерной цепи. Сформированные на контртеле сложные металло-полимерные системы определяются соотношением компонентов в композиции. Это создает возможности регулирования трибологических свойств полимерных композиций.

Ключевые слова: полиарилат, трение, трибовзаимодействие, контртело, поверхность, гибкость, полимерная цепь.

Трение полимерных материалов и композиций на их основе сопровождается активным трибовзаимодействием между поверхностью образца и контртела. Регулирование трибологического взаимодействия и фрикционных характеристик осуществляется путем модификации состава композиции. В композиции вводят различные антифрикционные добавки: графит [1], дисульфид молибдена [2], фторорганические полимеры [3-4] и др.

Формирование структуры и свойств поверхности контртела в процессе трения напрямую зависит от природы полимерной композиции. Особое место среди таких композиций занимают полимерные смеси, так как в процессе их переработки и трения в поверхностных слоях образцов протекают различные химические процессы: деструктивные, обменные и другие реакции [5-9].

Статья посвящена изучению процесса формирования топологии и свойств поверхности контртела при трении о полиарилатные композиции.

В качестве базовых материалов были исследованы полиарилаты ДВ («гибкий») и ФВ («жесткий») производства НПО «Полимерсинтез» (г. Владимир). Полиарилат ДВ синтезируют водоземulsionной поликонденсацией из бисфенола А и эквимольной смеси хлорангидридов изо- и терефталевых кислот, а полиарилат ФВ получают из фенолфталеина и хлорангидрида изофталево́й кислоты. Свойства полиарилатов приведены в таблице 1.

Образцы для исследования были получены методами прямого компрессионного прессования из порошкового материала при температуре 330 °С. Для

проведения термофрикционных исследований использовали машину торцевого трения типа И-47К54. Исследуемый образец представлял собой диск диаметром $D = 22$ мм и $h = 1,5$ мм. Контртело – втулка диаметром $D = 22$ мм, $d = 12$ мм и $h = 7$ мм из стали 3Х13. Температуру измеряли на расстоянии 1 мм от поверхности контртела с помощью термпары. Условия трения: скорость (V) 0,5 м/с, давление ($P_{уд}$) 0,05 МПа.

Поверхность контртела исследовали с помощью универсального оптического фотомикроскопа «Neophot 21» производства «Carl Zeiss». Обработку полученных цифровых фотографий проводили с помощью программного обеспечения «PhotoM 1.21».

Для получения изображения «рельефа» электропроводности поверхности контртела в сканирующем туннельном микроскопе зонд перемещается по определенной площади (5×5 мкм) поверхности и производит ее растровое сканирование.

Состав полимерного образца и продуктов его переноса на поверхность контртела определяли методом масс-спектрокопии. С поверхности полимерного образца и контртела осуществляли соскоб кварцевой иглой, которую потом помещали непосредственно в ионизационную камеру прибора АЕИ-30. Спектры снимали в интервале температур от 50 до 500 °С через 25-50 °С и после выдержки при каждой температуре 3 минуты.

Деструктурированные макромолекулы, образующиеся при трении полиарилата, взаимодействуют с поверхностью контртела. Такое взаимодействие в трибологии характеризуется понятием «перенос». Причем интенсивность этого процесса определяет уровень самосмазываемости полимера.

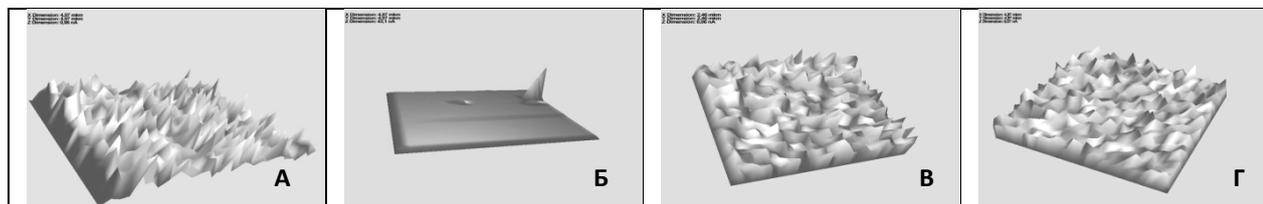


Рис. 1. Снимки поверхности контртела на туннельном микроскопе: А - шлифованное контртело; Б – поле трения полиарилата ДВ; В – после трения полиарилата ФВ; Г – после трения системы полиарилатов ДВ-ФВ

Шлифованная поверхность металлического контртела характеризуется высокой электрической проводимостью (рис. 1, А). Можно видеть, что электрическая проводимость поверхностного слоя контртела после трения о «гибкий» полимер практически полностью исчезает. Это свидетельствует о том, что у поверхности сформировались диэлектрические свойства, что связано с образованием на ней пленки переноса.

Трение «жесткого» полиарилата не сопровождается образованием пленки переноса и электрическая проводимость поверхности контртела не изменяется (рис. 1, В). Аналогичный результат наблюдается у системы полиарилатов ФВ-ДВ (рис. 1, Г). Таким образом, жесткость полимерной цепи определяет его способность к формированию на поверхности контртела пленки переноса. Причем, путем изменения в такой системе соотношения компонентов с различной жесткостью позволяет формировать продукты переноса на контртеле с различной структурой.

Тончайший наружный слой поверхности контртела после трения исследовали с помощью масс-спектрометрии. Пробы с поверхности отбирали касанием кварцевой иглы. «Гибкий» полимер и стальное контртело после фрикционного взаимодействия характеризуются близким соотношением низкомолекулярных и высокомолекулярных продуктов деструкции (рис. 2). Сформировавшиеся структуры поверхности полиарилата ДВ и пленки переноса свидетельствуют о протекании деструкции с образованием только «мелких» подвижных частей макромолекул. В результате происходит формирование сплошной диэлектрической пленки переноса (рис. 1, Б) на контр поверхности.

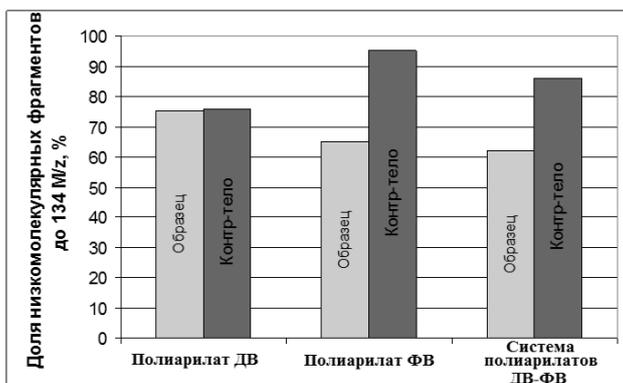


Рис. 2. Доля низкомолекулярных фрагментов распада до 134 M/z к суммарной интенсивности после трения

Поверхность контртела «жесткого» образца содержит в 1,5 раза больше низкомолекулярной фракции, чем сам полимер (рис. 2). Более интенсивная деструкция при трении этого полимера сопровождается переносом продуктов, которые в основном заполняют дефекты, образовавшиеся при шлифовке и трении.

Трение системы полиарилатов ДВ-ФВ приводит к образованию меньшего количества низкомолекулярной фракции по сравнению с исходными полимерными компонентами (рис. 2).

Образующаяся в процессе трения топология поверхности контртела демонстрируется на фотографиях (рис. 3, А-Г).

Продукты переноса системы полиарилатов ДВ-ФВ формируют на поверхности контртела особую структуру, отличающуюся от структур, формируемых исходными полимерами. На контр поверхности (рис. 3, Г) можно наблюдать сложную «островную» структуру продуктов переноса, что связано с особенностями строения системы ДВ-ФВ.

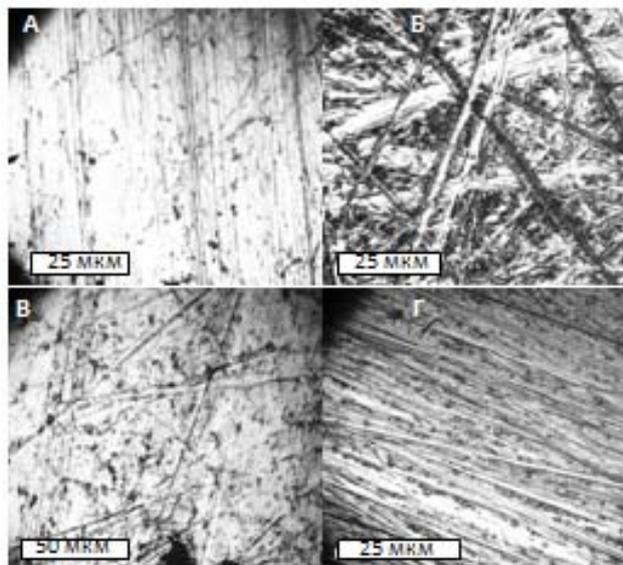


Рис. 3. Фотографии поверхности контртела: А – шлифованное контртело; Б – контртело после трения полиарилата ДВ; В – контртело после трения полиарилата ФВ; Г – контртело после трения системы полиарилатов ДВ-ФВ

Образовавшаяся структура полностью не «укрывает» поверхность контртела, что подтверждается результатами туннельной микроскопии (рис. 1, Г). Вероятно, «жесткий» полиарилат ограничивает способность «гибкого» к

деформации, что препятствует их «распределению» по всей металлической контр-поверхности.

Таким образом, показано, что полимерная система ДВ-ФВ при смешении «гибкого» и «жесткого» полиарилатов характеризуется более сложным механизмом трения и особой структурой продуктов переноса. В результате на поверхности формируется сложная металло-полимерная структура.

Наличие связи характера трения и формирующегося трущегося слоя с химическим строением полиарилатов позволяют с научно-технических позиций подойти к направленному рецептурно-технологическому созданию композиций, обеспечивающих получение фрикционных изделий с оптимальным характером переноса на металлическую поверхность и широким температурным диапазоном эксплуатации (от комнатных температур до 250°C).

Сорокин Антон Евгеньевич, к.х.н., старший научный сотрудник, Всероссийский институт авиационных материалов (ВИАМ), Россия, Москва.

Наумкин Александр Васильевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Россия, Москва.

Клабукова Людмила Федоровна, к.х.н., доцент кафедры технологии переработки пластмасс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Краснов Александр Петрович д.х.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (ИНЭОС РАН), Россия, Москва.

Литература

1. Burya A. I., Chigvintseva O.P. The influence of carbon fibre content on the tribological properties of polyarylate based composites materials // Science in China (Series A). 2001. Vol. 44. P. 281-286.
2. Г.Ф. Зюзина, Н.К. Виноградова, И.А. Грибова, А.П. Краснов. Влияние наполнителя дисульфида молибдена - на механизм термораспада полиарилата ДВ // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. Т.36. 1994. № 9. С.1452-1456.
3. Yamaguchi Y., Tribology of Plastic Materials// Tribology Series. 1990. Vol. 16. P. 143–155.
4. Hanchi J., Eiss N.S. Tribological behavior of polyetheretherketone, a thermotropic liquid crystalline polymer and in situ composites based on their blends under dry sliding conditions at elevated temperatures // Wear. 1996. Vol. 200. P. 105–121.
5. Коршак В.В. и др. О некоторых особенностях трения смесей несовместимых полимеров // Трение и износ. 1984. Т. 5. № 3. С. 389-395.
6. Зюзина Г. Ф. и др. Исследование структуры и фрикционных свойств материалов, полученных из смесей ограниченно совместимых полимеров –полиарилата и поликарбоната // Трение и износ. 2000. Т. 21. № 2. С. 183-191.
7. Зюзина Г. Ф. и др. О роли концевых групп в термических превращениях полиарилата ДВ // Пластические массы. 2005. № 5. С. 19-21.
8. Петрова Г.Н., Перфилова Д.Н., Румянцева Т.В. Влияние поверхностного фторирования термоэластопластов на их абразивостойкость // Каучук и резина. 2015. № 4. С. 4-7.
9. Petrova G.N., Perfilova D.N., Rumyantseva T.V., Beider E.Y. Self-extinguishing thermoplastic elastomers // International Polymer Science and Technology. 2014. V. 41, № 5. P. 33-36 .

Sorokin Anton Evgenjevich, Naumkin Aleksandr Vasiljevich, Klabuckova Ljudmila Fedorovna, Krasnov Aleksandr Petrovich*

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

*e-mail: dann2809@yandex.ru

STUDY OF POLYARYLATE SYSTEM FRICTION INFLUENCE ON COUNTER-BODY SURFACE

Abstract

The counter-body surface after the friction of the polyarylates composition has been studied. The dependence of properties and structure of the counter-body surface after friction on the chain flexibility has been found out. Complex metal-polymer systems formed on counter-body are defined by the ratio of the components in the composition. This creates the possibility of regulating the tribological properties of the polymeric compositions.

Keywords: polyarylate, friction, tribological, interaction, counter-body, surface, flexibility of polymer chain.

УДК 620.3-03 : 547.458

Ю.С.Сотникова*, Е.Н. Субчева**

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), Москва, Россия

**Московский государственный университет дизайнера и технологии, Москва, Россия

121552, Москва, ул. Оршанская, д. 3

* e-mail: sotnikova_94@mail.ru

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ГУАРА, НАПОЛНЕННЫЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

Получены наполненные нанокристаллической целлюлозой и хитином композиционные пленки на основе гуара и гидроксипропил гуара, которые могут быть перспективны для применения в пищевой промышленности. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, нанокристаллы обладают игольчатой морфологией и в зависимости от природы полисахарида характеризуются диаметром 85 – 93 нм и длиной 131 – 159 нм. Исследовано влияние природы нанокристаллического полисахарида (хитин или целлюлоза), его содержания (0-10 мас.%) и природы полимерной матрицы (гуар или гидроксипропил гуар) на деформационно-прочностные и сорбционные свойства композиционных пленок.

Ключевые слова: гуар, нанокристаллические полисахариды, хитин, целлюлоза.

Природные полисахариды, в т.ч. целлюлоза и хитин с точки зрения фазового состояния являются аморфно-кристаллическими полимерами. Надмолекулярная структура этих полисахаридов представляет собой сложную иерархическую организацию, простейшим элементом которой являются элементарные фибриллы, которые в свою очередь, образуют более крупные ассоциаты-микрорфибриллы. Кислотный гидролиз аморфных областей позволяет выделить высококристаллические области, размер и морфология которых зависят от источника полисахарида и способа их получения [1]. Выделенные таким образом нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) и хитин (НКХ) имеют игольчатую морфологию с высоким соотношением длины и радиуса. Размер нанокристаллических целлюлозы и хитина зависит в основном от источника выделения исходного полимера и условий его обработки. Благодаря высокой анизотропии, основной областью применения таких нанокристаллов является модифицирование деформационно-прочностных характеристик полимерных композиционных материалов на основе природного каучука, полиолефинов, полиуретанов, сложных полиэфиров и др. Создание композиционных материалов, содержащих нанокристаллические полисахариды, является одним из наиболее перспективных направлений, т.к. нанокристаллы полисахаридов являются не только экологически чистыми армирующими наполнителями, но и обладают рядом ценных свойств. Например, нанокристаллический хитин обладает бактерицидной/бактериостатической активностью. Нанокристаллические полисахариды являются идеальными кандидатами для получения нанонаполненных пленок для пищевой промышленности, обладающих улучшенными деформационно-прочностными и бактериостатическими характеристиками [2].

В литературе представлены работы по получению наполненных нанокристаллическими

полисахаридами пищевых пленок на основе хитозана, модифицированной целлюлозы, полигидроксипропилата, полилактоида и т.д. Однако, работ по получению композиционных пленок, содержащих нанокристаллические полисахариды, на основе гуара в литературе очень мало. Литературный поиск показал наличие только одной статьи по получению пленок на основе гуара, содержащих НКЦ [3]; работ по получению подобных пленок, содержащих НКХ найдено не было.

Гуар – природный полисахарид из класса галактоманнанов - имеет растительное происхождение и выделяют его из *Cyamopsis tetragonoloba*. Основная цепь гуара состоит из D-маннозы и каждое второе звено в основной цепи содержит присоединенные боковые остатки D-галактозы. Звенья галактозы обеспечивают стерические затруднения для формирования водородных связей между маннозными цепями и определяют способность гуара к растворению в водных средах (в воде гуар образует высоковязкий раствор). Одним из основных производных гуара является – гидроксипропил гуар. Гуар и его производные широко применяются в пищевой промышленности как стабилизаторы, загустители и желирующие агенты. Также они находят применение в косметической промышленности, фармацевтике и технике. Пленки и покрытия на основе гуара и его производных также рассматриваются в качестве биodeградируемых упаковочных материалов, в т.ч. съедобных. Однако деформационно-прочностные свойства таких пленок достаточно низкие и введение наноразмерных наполнителей может быть решением данной проблемы [4].

Цель работы заключалась в получении пленочных материалов на основе гуара и гидроксипропил гуара, наполненных нанокристаллической целлюлозой и хитином, а

также в изучении их деформационно-прочностных и сорбционных свойств.

НКЦ и НКХ были получены кислотным гидролизом целлюлозы, выделенной из льна, и хитина, выделенного из панциря камчатского краба. Форму и размер частиц НКЦ и НКХ оценивали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Суспензию наночастиц целлюлозы и хитина в бидистиллированной воде (0.1 мас.%) наносили на покровное стекло, высушивали в беспылевом шкафу в течение 24 ч и исследовали на атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме рассогласования при комнатной температуре и атмосферном давлении. Полученные микрофотографии обрабатывали с помощью программного обеспечения Image Analysis 2.0 (NT-MDT, Россия). Анализ полученных микрофотографий показал, что средний диаметр нанокристаллов целлюлозы (рис.1а) составлял 85 ± 39 нм, средняя длина 159 ± 89 нм; для нанокристаллического хитина (рис.1б) эти параметры были 93 ± 42 нм и 131 ± 94 нм, соответственно.

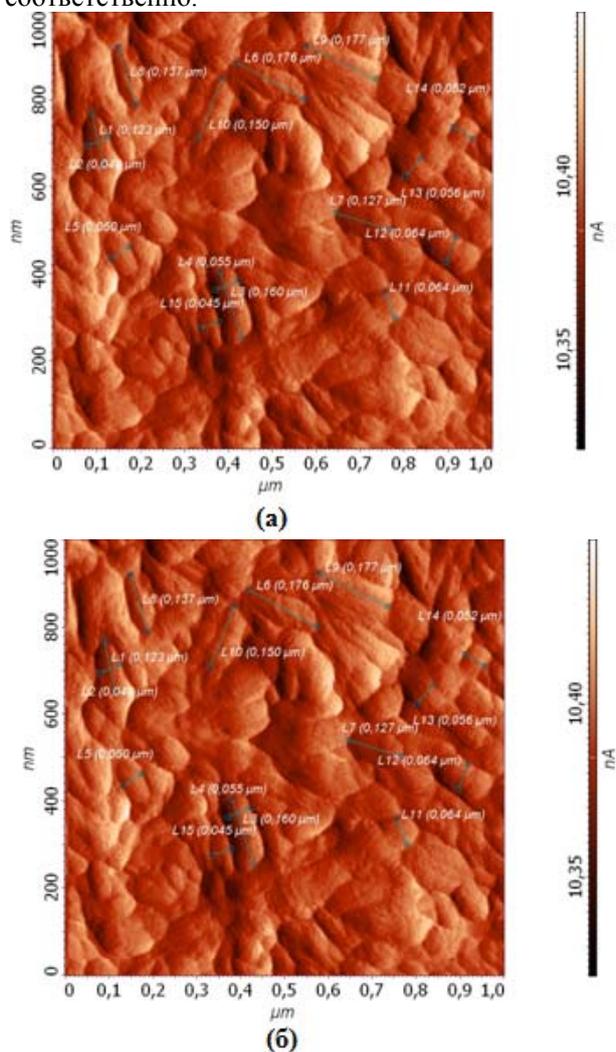


Рис.1. АСМ микрофотографии нанокристаллической целлюлозы (а) и нанокристаллического хитина (б)

Для формирования пленок использовали 1 мас.% водные растворы гуара (Ashland, США) и

гидроксипропил гуара (Rhodia, Франция), в которые добавляли 0-10 мас.% (по сухому полимеру) лиофилизированных дисперсий нанокристаллической целлюлозы и хитина. Учитывая то, что важным фактором в создании наноуполненных композитов является эффективное диспергирование наполнителя в полимерной матрице, дисперсии НКЦ и НКХ в растворах гуара и его производных обрабатывали ультразвуком при 22.8 кГц в течение 2 мин., затем дисперсии подвергали центрифугированию на низкой скорости для удаления возможных пузырьков воздуха. Из полученных дисперсий методом сухого формования на полистирольные чашки Петри получали пленки в беспылевом шкафу при комнатной температуре.

Исследование деформационно-прочностных характеристик пленочных образцов проводили на разрывной машине Instron 5965 (США) при скорости движения захватов 2 мм/мин и расстоянием между ними 40 мм. Степень равновесной сорбции паров воды определяли как отношение массы пленки после выдерживания в эксикаторе над насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в течение недели к массе пленки, выдержанной над P_2O_5 в течение 48 ч.

На рисунке 2 представлены гистограммы изменения предела прочности при разрыве в зависимости от типа нанокристаллического полисахарида и его концентрации. Из представленных данных видно, что наполнение нанокристаллическими полисахаридами существенно влияет на прочность пленок при разрыве как в случае гуара, так и гидроксипропил гуара. В зависимости от степени наполнения прочность композиционных пленок или уменьшается, или увеличивается по сравнению с показателем, характерным для ненаполненного образца. Вероятно, это связано с эффективностью диспергирования нанокристаллов и, соответственно, наличием перколяционного перехода, т.е. формированием трехмерной сетки нанокристаллов. При наполнении полимерной матрицы выше порога перколяции нанокристаллы могут взаимодействовать и формировать трехмерную сетку, что в результате приводит к сильному взаимодействию между частицами и проявлению армирующего эффекта наполнителя, а, следовательно, к высоким деформационно-прочностным характеристикам композиционного материала [1]. В случае наполнения гуара и его производного нанокристаллическими полисахаридами этот эффект проявляется при низких степенях наполнения, но при увеличении содержания нанокристаллов прочность наоборот падает. Скорее всего, это связано с агрегированием нанокристаллов и эти агрегаты работают уже не как анизотропный армирующий наполнитель, а как дефекты. Наиболее эффективное наполнение, с точки зрения улучшения деформационно-прочностных характеристик пленок, достигается при 0.5-1 мас.% содержании нанокристаллов в полимерной матрице как на основе гуара, так и гидроксипропил гуара. Природа

нанокристаллического полисахарида (хитин или целлюлоза) не имеет существенного влияния на механические характеристики композиционных пленок. Вероятно, ключевыми параметрами являются морфология и размер наполнителя, которые в случае НКЦ и НКХ практически одинаковы.

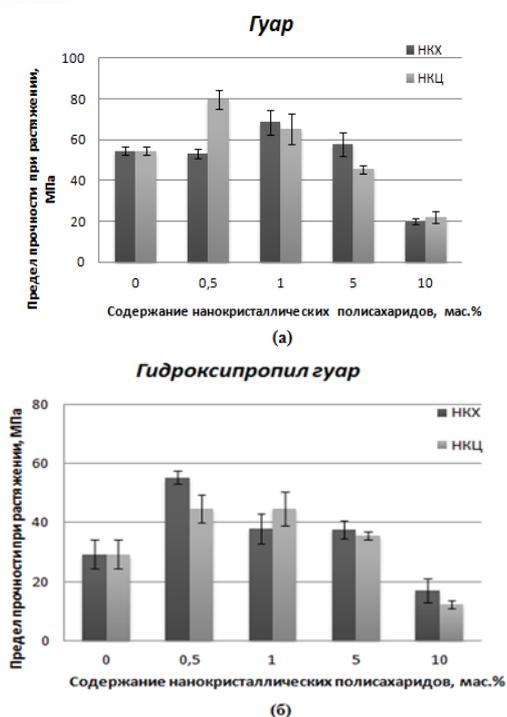


Рис.2. Механические свойства пленок гуара (а) и гидроксипропил гуара (б)

Помимо высоких деформационно-прочностных характеристик пленки для пищевой промышленности также должны обладать стабильными сорбционными свойствами. Исследование влияния природы нанокристаллического наполнителя и его содержания в полимерной матрице на степень сорбции паров воды пленками на основе гуара и гидроксипропил гуара показало, что значительных изменений в сорбционной активности образцов не наблюдается.

Таким образом, получены композиционные пленки на основе гуара и гидроксипропил гуара, наполненные нанокристаллическими целлюлозой и хитином. Исследование деформационно-прочностных характеристик пленок при различном наполнении показало, что при содержании в полимерной матрице 0,5-1 мас.% нанокристаллических полисахаридов, прочность пленок при разрыве увеличивается, а дальнейшее увеличение до 10 мас.% приводит к снижению механических характеристик образцов. Природа нанокристаллического полисахарида и его содержание в исследуемом диапазоне не оказали существенного влияния на сорбционную активность материалов по отношению к парам воды.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Истомину А.В. (Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) за образцы нанокристаллических полисахаридов и помощь в исследовании деформационно-прочностных характеристик пленок.

Сотникова Юлия Сергеевна, студентка 4 курса института материаловедения и технологий материалов МАИ, Россия, Москва.

Субчева Елена Николаевна, ведущий инженер МГУДТ, Россия, Москва; аспирант РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Dhar, P. Cellulose Nanocrystals: A Potential Nanofiller for Food Packaging Applications / P. Dhar, U. Bhardwaj, A. Kumar, V.Katiyar // Food Additives and Packaging. — 2014. Vol. 17. — P. 197–239.
2. Azeredo H.M.C. Nanocellulose in bio-based food packaging applications / H.M.C. Azeredo, M.R. Rosa, L.H.C. Mattoso // Industrial Crops and Products — 2016. — doi:10.1016/j.indcrop.2016.03.013.
3. Cheng S Water-soluble nanocrystalline cellulose films with highly transparent and oxygen barrier properties / S. Cheng, Y. Zhang, R. Cha, J. Yang, X. Jiang // Nanoscale. — 2016. Vol. 8. № 2. — P. 973–978.
4. Prajapati V.D. Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide / Prajapati V.D., Jani G.K., Moradiya N.G. // International Journal of Biological Macromolecules. — 2013. Vol. 60. — P. 83-92.

Sotnikova Julia Sergeevna, Subcheva Elena Nikolaevna
Moscow Aviation Institute, Moscow, Russia.

* e-mail: sotnikova_94@mail.ru

COMPOSITE FILMS BASED ON GUAR FILLED WITH POLYSACCHARIDE NANOCRYSTALS

Abstract. Composite films based on guar and hydroxypropyl guar filled with cellulose and chitin nanocrystals have been prepared and considered as perspective ones for food packaging industry. According to the atomic-force microscopy data, nanocrystals possessed rod-like morphology with diameter of 85 - 93 nm and length of 131 - 159 nm as a function of polysaccharide origin. An effect of polysaccharide origin (chitin or cellulose), its content (0-10 wt-%) and polymer matrix nature (guar or hydroxypropyl guar) on mechanical and sorption properties of composite films was studied.

Key words: guar, nanocrystalline polysaccharides, chitin, cellulose.

УДК: 667.629.8:546.16

Е.О. Точилкина¹, М.Ю. Квасников^{1*}, В.С. Точилкина²¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия² ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти, Россия

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

* e-mail: kvasnikovm@mail.ru

ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФТОРОПЛАСТОВ ДЛЯ АВТОМОБИЛЕЙ

Работа посвящена разработке водоразбавляемых грунтовок, модифицированных высокодисперсными фторопластами, применяемые в автомобильной промышленности для метода анодного электроосаждения, и технологии их осаждения для получения покрытий с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: полиэлектролиты, фторопласты, наноразмерные частицы, электроосаждаемые материалы.

Автомобильная промышленность является самым большим потребителем лакокрасочных материалов. Метод окраски электроосаждением с применением водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе полиэлектролитных плёнообразователей позволяет сделать сам процесс окраски экологически полноценным, безотходным, замкнутым циклом. Выбирая между анодным или катодным процессом, большинство автопроизводителей склоняется к последнему, так как катафорезные покрытия отличаются лучшей антикоррозионной защитой. Однако себестоимость таких покрытий из-за капитальных затрат на оборудование окрасочной линии и сами краски существенно дороже, чем анодные. К тому же в России производство катодных лакокрасочных материалов в настоящее время отсутствует [1]. Таким образом, разработка экологически благоприятной технологии получения на существующих линиях окраски анодным электроосаждением покрытий, за счёт создания композиций лакокрасочных материалов на основе карбоксилсодержащих полиэлектролитов и дисперсных фторопластов, является весьма актуальной задачей.

В качестве карбоксилсодержащего полимерного электролита использовали промышленный пленкообразователь и серую однокомпонентную эмаль для анодного электроосаждения АТЛ-

Korrosionsfest WA4926HRU905 фирмы FreiLacke (ФРГ). В качестве фторопластовых добавок использовали высокодисперсный порошок политетрафторэтилен марки «Флуралит», водную суспензию политетрафторэтилена марки Ф-4ДВ (ТУ 6-05-1246-81), порошок фторопласт Ф-40 (ТУ 301-05-17-89), водную наноразмерную дисперсию TF5035Z Dyneon фирмы 3M Dyneon.

Путем проведения исследований установлено, что в водной среде карбоксилсодержащие полиэлектролитные плёнообразователи взаимодействуют с поверхностью высокодисперсных фторопластов за счёт образования физических (обратимая адсорбция) и водородных связей (необратимая адсорбция). Последние образуются через прослойку неионогенного ПАВа типа ОП-10, используемого для предварительной обработки их поверхности [2]. Результаты исследований представлены на рис.1 и рис.2. Изотермы проходят через максимум с выходом на плато. Максимальная величина адсорбции олигомера на 1г «Флуралита» – 120мг/г, а для Ф-40 – 68мг/г. Мы связываем уменьшение адсорбции после максимума с усилением структурообразования в растворе пленкообразователя при росте его концентрации, в результате чего переход макромолекул и их ассоциатов на поверхность твердой фазы затруднен.

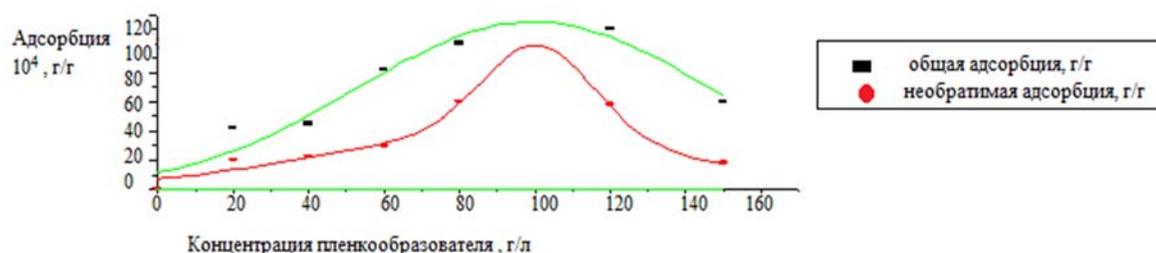


Рис. 1. Изотерма общей (■) и необратимой (●) адсорбции олигомера при различной концентрации на поверхности обработанного ОП-10 «Флуралита» из водных растворов

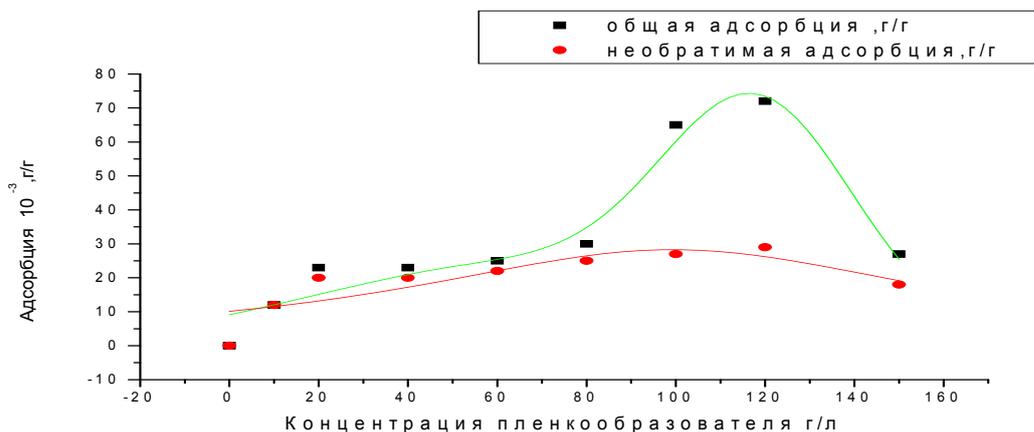


Рис. 2. Изотерма общей (■) и необратимой (♦) адсорбции олигомера при различной концентрации на поверхности обработанного ОП-10 Φ-40 из водных растворов

При изучении природы взаимодействия пленкообразователя в водной среде с поверхностью дисперсных полимеров было обнаружено, что значительное количество адсорбированного олигомера связывается с твердой модифицированной поверхностью полимеров необратимо (нижняя кривая на рисунках 1 и 2).

Природа необратимой адсорбции изучалась методом ИК-спектроскопии. После десорбции было обнаружено появление дополнительной полосы поглощения в области 1570см^{-1} , соответствующей водородной связи, которая может возникнуть в результате взаимодействия функциональных групп ОН, которых очень много в оксигетилированном нонилфеноле. По результатам исследования установлено, что в композиционном покрытии фторопластовые модификаторы образуют отдельную фазу. Политетрафторэтилен играет роль структурирующего наполнителя по отношению к матрице, следствием чего является увеличение

напряжения электроосаждения и рассеивающей способности.

Микроструктура покрытий изучалась с помощью сканирующей атомно-силовой микроскопии. По результатам исследований отмечено, что все модифицированные покрытия гетерогенны. Фторопластовые модификаторы образуют отдельную фазу в матрице полимерного покрытия. Отчетливо видны их зерна размерами, согласующимися с техническими характеристиками модификаторов.

Созданы устойчивые водные композиции лакокрасочных материалов с фторопластовыми модификаторами, изучен процесс электроосаждения созданных композиций; найдены оптимальные параметры процесса получения покрытий хорошего качества. Определены физико-механические и коррозионные свойства модифицированных покрытий для ЛКМ Freiotherm-ATL-Korrosionsfest WA4926HRU905, представленные в табл. 1.

Таблица 1. Свойства покрытий

Показатели свойств, методы измерений	Чистый ЛКМ	ЛКМ + 1% дисп. Φ-4ДВ	ЛКМ + 1% масс. ПТФЭ «Флуралит»
Толщина по ГОСТ Р 51694-2000, мкм	23-25	22-23	21-22
Сопrotивление удару по ГОСТ Р 53007-2008, см	50	50	50
Адгезия по ГОСТ 31149-2014, балл	0	0	0
Твёрдость по ГОСТ Р 54586-2011, отн.ед.	2Н	4Н	5Н
Краевой угол смачивания по ГОСТ 7934.2-74, градусы	73,1	83,2	90,1
Проникающая способность по ГОСТ Р 9.413-2007, метод Б, см.	6,3	8,1	8,5
Стойкость к статическому воздействию жидкости по ГОСТ 9.403 -80, часы без изменения			
- вода	275	340	500
- 3% NaCl	240	320	500

Видно, что получаемые композиционные покрытия по сравнению с немодифицированными обладают повышенной гидрофобностью, большей твёрдостью и по коррозионной стойкости в нейтральном соляном тумане превосходят немодифицированные покрытия в 2,5 раза. Показано, что введение фторопласта в состав покрытий увеличивает краевой угол смачивания, причём порошковые модификаторы в большей степени, чем водные полимерные дисперсии, по-видимому, из-за большего содержания в последних ПАВов. Улучшение свойств покрытий – следствие того, что фторопласт концентрируется в верхнем слое покрытия, проявляя свои положительные свойства – гидрофобность, устойчивость к различным воздействиям.

Для оперативного управления процессом электроосаждения пригодны готовые водные фторопластовые дисперсии политетрафторэтилена, которые можно вводить непосредственно в рабочий

раствор ванны электроосаждения. Водная дисперсия ПТФЭ TF 5035Z, как было доказано, способствует увеличению рассеивающей способности на 15-30% , причём чем меньше размер частиц фторопласта в дисперсии, тем меньшее его количество требуется для модификации.

На основании коллоидно-химических исследований разработана технология применения фторопластовых модификаторов для улучшения свойств покрытий на основе карбоксилсодержащих полиэлектролитных плёнкообразователей на действующих окрасочных линиях анодного электроосаждения. Получаемые композиционные покрытия обладают повышенной гидрофобностью, водо- и солестойкостью, адаптированы к существующему оборудованию и удовлетворяют требованиям автомобильной промышленности. Ожидаемый экономический эффект для ОАО «АВТОВАЗ» с учетом модернизации под катодное электроосаждение составляет 15-17 млн. рублей

Точилкина Евгения Олеговна, студентка 3 курса кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н, проф. кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Точилкина Виктория Семеновна, главный специалист Службы вице-президента по исследованиям и разработкам ОАО «АВТОВАЗ», Россия, Тольятти.

Литература

1. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С.Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемым ЛКМ// Промышленная окраска. 2008. №4. С.6-11.
2. Квасников М.Ю., Крылова И.А., Уткина И.Ф., Цветкова В.В., Точилкина В.С., Терехов А.С.. Применение высокодисперсного порошкового политетрафторэтилена Ф-4 (Флуралита) для модификации покрытий на основе карбоксилсодержащего акрилового олигомера, получаемых методом электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. №1-2. С.56–59.

Kvasnikov Mikhail Yurievich^{1}, Tochilkina Evgenia Olegovna¹, Tochilkina Viktoria Semenovna²*

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

²OJSC "AVTOVAZ", Togliatti, Russia

*E-mail: kvasnikovm@mail.ru

ELECTRODEPOSITION COATING MODIFIED WITH FLUPOLYMERS FOR AUTOMOBILES

Abstract

Development of paints compositions used in the automotive industry for a method of anodic electrodeposition highly dispersed flupolymers and their processing technology with improved coverage of properties.

Keywords: polyelectrolytes; flupolymers, nano-sized particles, electrodeposition material .

УДК 544.421.42:536.755

М. А. Хавпачев, Т. А. Аكوпова, В. В. Киреев*

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

125190, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: muxamed_hav@mail.ru

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ХИТОЗАНА АЛЛИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

В настоящей работе для получения аллилзамещенных производных хитозана предложен метод воздействия на полимеры давления и сдвиговых напряжений. Метод позволяет отказаться от использования растворителей, не требует расплавления реакционных смесей и, таким образом, является удобным и эффективным способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и мало растворимых полисахаридов. Целью работы являлось выявление закономерностей твердофазного синтеза аллилзамещенных производных хитозана и изучение их структуры и свойств.

Ключевые слова: хитозан, аллилгалогениды, непредельные простые эфиры, давление и сдвиговые деформации.

Химическая модификация природных полисахаридов, в частности, получение их производных – простых и сложных эфиров, получение хитозана при щелочном деацетилировании хитина, проведение привитой полимеризации на полисахариды и т. п., требуют предварительной активации полисахаридов и использования большого избытка агрессивных реагентов с последующей их дорогостоящей регенерацией. Поэтому разработка новых методов модифицирования хитозана с целью получения материалов с улучшенными свойствами, позволяющими повысить его растворимость, сорбционную емкость, физико-механические характеристики и способность к образованию пленок, волокон, наночастиц и сшитых структур, является актуальной задачей.

Синтез осуществляли реакционным смешением твердых смесей хитозана с бромистым аллилом под действием давления и сдвиговых напряжений в экструдере при температуре -5°C . Метод позволяет отказаться от использования растворителей, не требует расплавления реакционных смесей и, таким образом, является удобным и эффективным

способом целенаправленного химического модифицирования неплавких и малорастворимых полисахаридов [1]. Полимераналогичные превращения хитозана в варьируемых условиях твердофазного синтеза приводили к получению непредельных простых эфиров хитозана согласно схеме, приведенной на рисунке 1.

Структуру полученных производных исследовали методом ЯМР спектроскопии и подтверждали данными химического анализа. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ АРТ регистрировали на спектрометре Bruker Avance II 300 с рабочей частотой для ^1H 300 МГц в растворах D_2O с добавлением HCl при температуре 90°C . Установлено, что степень замещения функциональных групп хитозана в полученных образцах составляет от 0.05 до 0.50 и зависит от исходного соотношения компонентов в реакционных смесях. В присутствии щелочи замещение происходит преимущественно по гидроксильным группам полимера, что согласуется с различием в нуклеофильности гидроксильных и аминогрупп в условиях некаталитической (рис. 1, схема 1) и каталитической (схема 2) реакции.

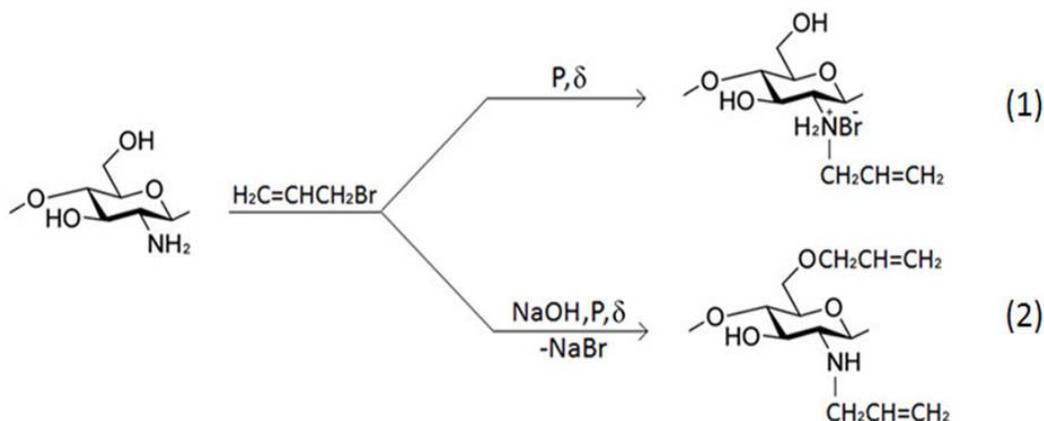


Рис. 1. Схема реакций, протекающих при взаимодействии хитозана и бромистого аллила под действием давления и сдвиговых напряжений

В таблице 1 приведены условия получения образцов аллилхитозана и данные об их структуре. ПМР-спектры исходного хитозана и полученных образцов аллилхитозана с различной степенью замещения функциональных групп представлены на рисунке 2. Из анализа ПМР-спектров образцов следует, что в отсутствие щелочного катализатора замещение происходит исключительно по аминогруппам полимера (сигнал $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{NH}$ - при 5.3-5.5 м.д., образец 1, табл. 1). При проведении реакции аллилирования хитозана в условиях щелочного катализа (образцы 2-5) в синтезированных производных присутствуют как N-, так и O-замещенные структурные фрагменты (сигнал $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$ - при 5.1-5.3 м.д.), при этом содержание O-замещенных аллильными группами звеньев выше в 1.5-2 раза.

Из представленных данных, видно, что суммарная степень замещения функциональных групп хитозана зависит от соотношения компонентов в реакционных смесях и достигает 0.50 при двукратном мольном избытке бромистого аллила.

В таблице 2 приведены данные, показывающие, что по сравнению с синтезом в среде изопропилового спирта (гидромуль 20, 70°C, 1-4 ч) [2] в твердофазном способе удалось существенно снизить температуру и продолжительность процесса (до нескольких минут) при увеличении эффективности использования алкилирующего агента (20% против 12-17% в жидкофазном процессе в присутствие щелочи).

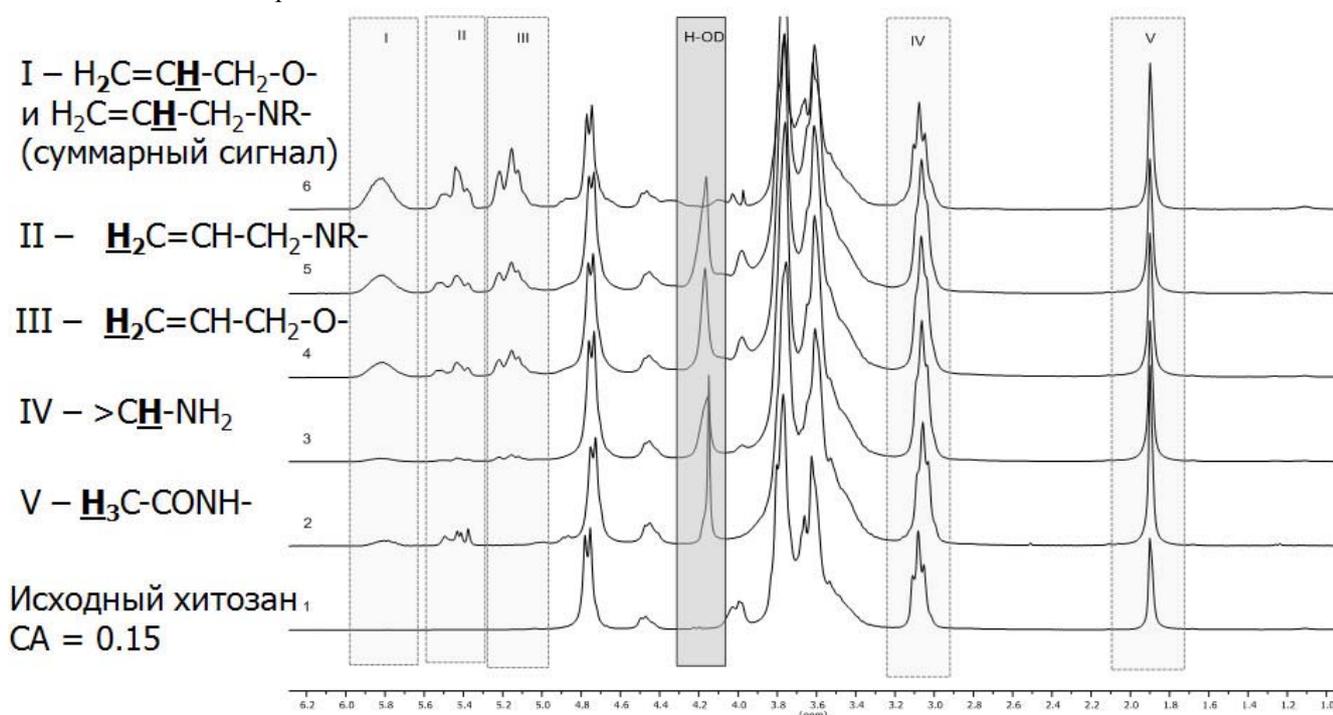


Рис. 2. ПМР-спектры исходного хитозана и полученных образцов аллилхитозана с различной степенью замещения

Таблица 1. Состав реакционных смесей и степень замещения функциональных групп хитозана

Образец, №	Мольное соотношение Хитозан: АБ: NaOH	Суммарная СЗ на 100 звеньев полимера	Соотношение N- и O-замещенных групп
1	1 : 0.5 : 0	10	-
2	1 : 0.5 : 2	4.5	1 : 2
3	1 : 1 : 2	17	1 : 1.8
4	1 : 1.5 : 2	21	1 : 1.7
5	1 : 2 : 2	50	1 : 1.5

Таблица 2. Состав реакционных смесей и степень замещения функциональных групп хитозана

Мольное соотношение Хитозан: АБ: NaOH	Суммарная СЗ на 100 звеньев полимера (ИПС/твердофазный синтез)	Относительное количество прореагировавшего АБ (ИПС/твердофазный синтез), %
1 : 0.5 : 0.75	7.7	15
1 : 2 : 3	22 / 50	11 / 25
1 : 5 : 5.5	84	17

В разбавленных растворах образцов аллилхитозана возникают новые взаимодействия липофильного характера, преимущественно межмолекулярные, а не внутримолекулярные. Об этом свидетельствуют данные динамического светорассеяния (рис.3), показывающие образование агрегатов существенного большего размера по сравнению с исходным хитозаном, когда СЗ достигает значительных величин.

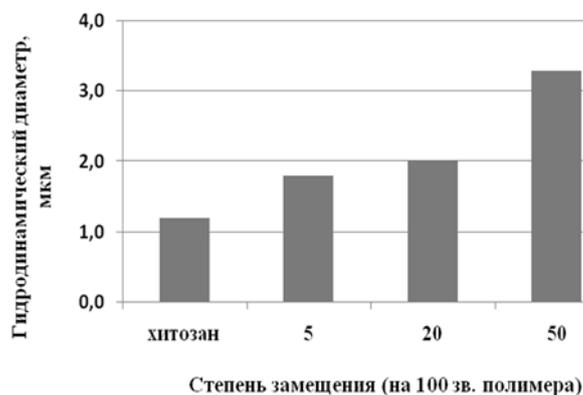


Рис. 3. Зависимость гидродинамического диаметра от степени замещения функциональных групп хитозана (ММ ~ 80 000) аллильными фрагментами. Условия: 2 %-ная уксусная кислота; температура 25°C; концентрация раствора 0,02 г/дм³. Растворы пропускали через фильтры (0,45 мкм)

Проведенные исследования показали, что механическая активация твердых реакционных смесей в выбранных условиях твердофазного синтеза позволяет существенно снизить расход реагентов, продолжительность и температуру процесса и приводит к образованию аллилзамещенных производных хитозана с более высоким выходом по сравнению с аналогичным процессом в среде органического растворителя. Реакция аллилирования хитозана в условиях твердофазного синтеза подчиняется общим закономерностям реакций алкилирования полисахаридов с помощью галоидных алкилов: протекает в соответствии с механизмом SN₂ нуклеофильного замещения, согласуясь с различием в нуклеофильности функциональных групп полимера в условиях каталитической и некаталитической реакции; зависит от соотношения реагентов и не зависит от температуры.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект № 14-29-07234-офи_м).

Хавначев Мухамед Аликович, магистрант 1 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Акопова Татьяна Анатольевна, д.х.н., ведущий научный сотрудник Института синтетических полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова, Россия, Москва

Киреев Вячеслав Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Э.В. Прут, А.Н. Зеленецкий. Химическая модификация и смешение полимеров в экструдере-реакторе // Успехи химии, 2001 . – 70(1) . – С. 72–87.
2. Нудьга Л.А., Петрова В.А., Денисов В.М., Петропавловский Г.А. Аллилирование хитозана // Журн. прикл. химии, 1991 . – Т. 64. – С. 229 – 232.

*Khavpachev Mukhamed Alikovich, Akopova Tatiana Anatolevna, Kireev Vyacheslav Vasilevich**

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

* e-mail: muxamed_hav@mail.ru

MODIFICATION OF CHITOSAN STRUCTURE BY ALLYL SUBSTITUTES: SOLID-PHASE SYNTHESIS, INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES

Abstract

In this paper, simultaneous action of pressure and shear deformation onto polymers to obtain allyl-substituted chitosan derivatives is proposed. The method eliminates the use of solvents and does not require melt of reactive mixtures and, thus, is a convenient and effective way of targeted chemical modification of infusible and low soluble polysaccharides. The aim of the work was to identify regularities of solid-phase synthesis of allyl-substituted chitosan derivatives as well as study of their structure and properties.

Keywords: chitosan, allyl halides, unsaturated ethers, pressure and shear deformation.

УДК 541.64:547.241

О. С. Хуказова, П. А. Юдаев, А. С. Тупиков, С. Н. Филатов*

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

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

* e-mail: FilatovSN@list.ru

СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩИХ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

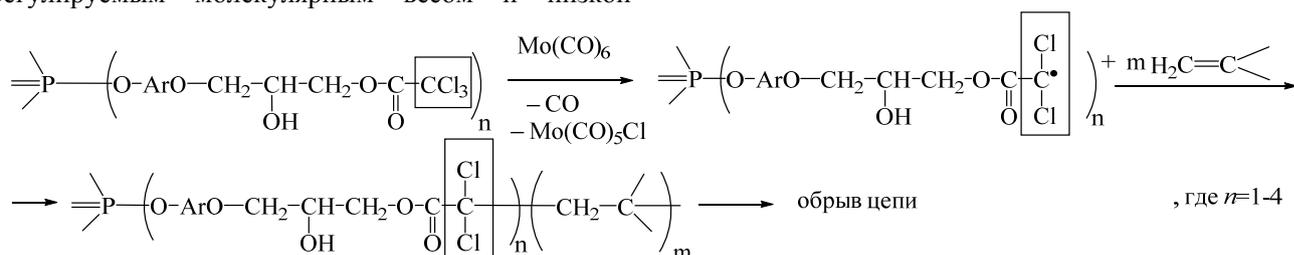
На основе гексахлорциклотрифосфазена, фенола, дифенилолпропана, трихлоруксусной кислоты синтезирован и охарактеризован при помощи ^1H ЯМР-спектроскопии трихлорсодержащий арилоксифосфазен, инициирующий в присутствии карбонила молибдена полимеризацию метилметакрилата; методом «псевдоживой» радикальной полимеризации в присутствии указанной инициирующей системы синтезирован полиметилметакрилат со средневязкостной молекулярной массой $M_n = 1 \cdot 10^6$.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, полиметилметакрилат, галогенсодержащий арилоксифосфазен, карбонил молибдена.

Одно из важных направлений в химии высокомолекулярных соединений – это регулирование строения и молекулярно-массовых характеристик полимеров (ММР, ММ, микроструктуры, композиционной однородности сополимеров), синтезируемых радикальной полимеризацией. Использование «живой» радикальной полимеризации позволило достичь больших успехов в этой области благодаря возможности получения акриловых полимеров с регулируемым молекулярным весом и низкой

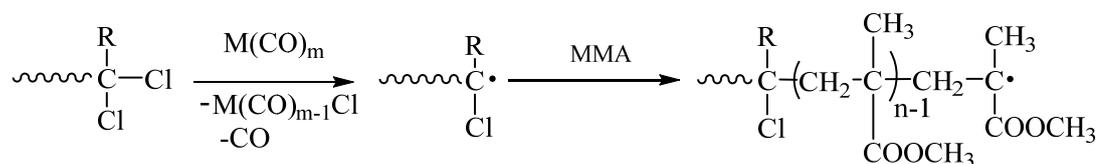
полидисперсностью, а также синтеза разветвленных, звездообразных, привитых и блок-сополимеров [1].

С другой стороны, полимеризацию, инициируемую системой галогенорганическое соединение в комбинации с карбонилем металла, с этих позиций можно рассматривать как «псевдоживую», в условиях которой возможно существенно повысить молекулярную массу и осуществить функционализацию образующегося полимера [2-4]:



Протекание реакции реиницирования, отмеченных в работах [5-8], способствует введению в состав полимеров функциональных групп,

принадлежащих галогенсодержащему соинициатору:



Выбор в качестве винилового мономера хорошо изученного и доступного MMA не случаен, т.к. его использование позволяет избежать образование гомополимеров, которое в случае стирола, например, неизбежно в результате термического инициирования его полимеризации.

фосфазен, должно способствовать повышению устойчивости к горению [5-7].

В данной работе в качестве исходного галогенорганического соединения использовали трихлорсодержащий арилоксифосфазен, который получали по схеме [8]:

Введение в состав метилметакрилата элементоорганических соединений, таких как

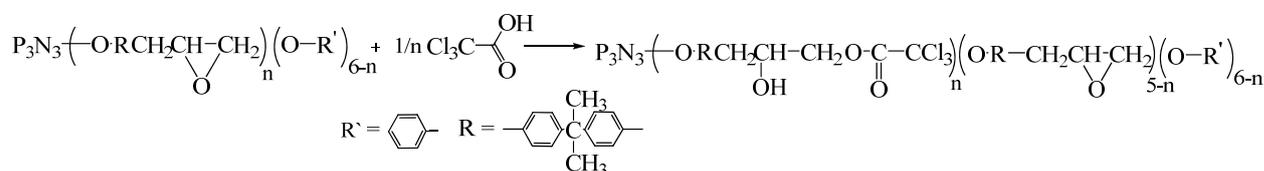


Таблица 1. Полимеризация ММА в присутствии $\text{Mo}(\text{CO})_6$ + трихлорсодержащий арилоксифосфазен. Количество $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 2.5% от массы ММА

№ п/п	Количество трихлорсодержащего арилоксифосфазена, % от массы ММА	Выход, % (на сумму ММА + трихлорсодержащий арилоксифосфазен)	$[\eta]$, дл/г (толуол, 25°C)	$M_n \cdot 10^{-6}$
Mo(CO) ₆ + трихлорсодержащий арилоксифосфазен, 10 ч, 70°C				
1	0	нет	–	–
2	10,0	78	1,08	0,8
3	13,5	69	1,51	1,3
4	20,0	65	1,69	1,5
5	25,0	70	1,00	0,7
ДАК + трихлорсодержащий арилоксифосфазен, 10 ч, 70°C				
1	5	47	0,098	0,027
2	10	25	0,144	0,046
3	15	35	0,190	0,068
4	20	60	0,130	0,040

Хуказова Ольга Сергеевна, магистр кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Юдаев Павел Александрович, студент 4 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Тупиков Антон Сергеевич, аспирант кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Филатов Сергей Николаевич, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Grishin D.F. Synthesis of functional polymers under conditions of controlled atom – Transfer Radical Polymerization // Polymer Science. – 2011. – V. 53. – P. 1168-1179.
2. Kireev V.V. Styrene polymerization initiated by a metal carbonyl-trichloromethyl- containing organic compound system // Polymer Science, Ser. A. – 2004. – V. 46. – № 12. – P. 1207-1212.
3. Grishin D.F., Kotlova E.S., Grishin I.D. Features of Acrylonitrile Radical Polymerization in the Presence of Iron Carbonyl Complexes // Polymer Science, Ser. B. – 2013. – V. 55. – № 7-8. – P. 460-466.
4. Kireev V.V. Polymerization of methyl methacrylate and vinyl acetate initiated by the manganese carbonyl-1,2-epoxy-4,4,4-trichlorobutane system // Polymer Science, Ser. B. – 2006. – V. 48. – № 5-6. – P. 138-141.
5. Jonathan C.S., Allen C.W. Organophosphazenes 27: the synthesis and polymerization of (4-ethenylphenyl)pentafluorocyclotriphosphazene // Phosphorus, sulfur, and silicon. – 2014. – V. 189. – № 7-8. – P. 1156-1164.
6. Carter K.R., Allen C.W. Mixed substituent poly[(vinyl)oxy]cyclophosphazenes // Polymer Chemistry. – 2013. – V. 51. – P. 2288-2293.
7. Chistyakov E.M. Methacrylate composites containing maleic derivatives of cyclophosphazene // Polymer Science, Ser. B. – 2013. – V. 55. – № 5-6. – P. 355-359.
8. Terekhov I.V. Halogenated hydroxy-aryloxy phosphazenes and epoxy oligomers based on them // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – V. 86. – № 10. – P. 1600-1604.

*Khukazova Olga Sergeevna, Yudaev Pavel Alexandrovich, Tupikov Anton Sergeevich, Filatov Sergey Nikolaevich**

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

* e-mail: FilatovSN@list.ru

SYNTHESIS OF PHOSPHAZENE-CONTAINING ACRYLIC POLYMERS

Abstract. On the basis of hexachlorocyclotriphosphazene, phenol, diphenylolpropane and trichloroacetic acid trichloro-containing aryloxyphosphazene was synthesized by means of HMR ¹H spectroscopy, initiating polymerization in the presence of a molybdenum carbonyl; by the method of “pseudo-living” radical polymerization in the presence of said initiating system there was synthesized polymethylmethacrylate with viscosity average molecular weight $M_n = 1 \cdot 10^6$.

Key words: radical polymerization, polymethylmethacrylate, halogen-containing aryloxyphosphazene, molybdenum carbonyl

УДК 547.16:546.05

А. И. Чернышева, Т. А. Мартынова, А. С. Есин, М. В. Горлов*

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

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

* e-mail: mgorlov@muctr.ru

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛИАРИЛОКСИФОСФАЗЕНОВ

В ходе данной работы был синтезирован и охарактеризован методом ^{31}P ЯМР спектроскопии полибис(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазен и произведена оценка влияния ряда параметров на протекание процесса макрозамещения.

Ключевые слова: полифосфазены, арилокси- производные, макрозамещение, фосфоранимин, живая катионная полимеризация.

Химия фосфазенов на сегодняшний день является одним из перспективных и развивающихся направлений научных исследований. Полимеры на основе данных соединений находят широкое применение в различных областях промышленности. Из множества описанных в литературе методик получения полифосфазенов наиболее перспективным является способ, предложенный Manners и сопр. в 1995 году [1], где в качестве мономера используется N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимин $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, полимеризующийся при комнатной температуре в присутствии следовых количеств кислот Льюиса, таких как PCl_5 , по механизму «живой» катионной полимеризации.

Атомы хлора в полученном таким образом полидихлорфосфазене можно замещать на более стабильные органические фрагменты, например, на 4-аллил-2-метоксифеноксифосфазен группы. Являясь представителем ароматического ряда, данный заместитель позволяет избежать фосфазен-фосфазановой перегруппировки, а наличие аллильного радикала обеспечивает возможность дальнейшей модификации, например, посредством каталитического гидридного присоединения органосиланов.

Данная статья посвящена описанию методики синтеза полибис(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазена и анализу полученного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексаметилдисилазан (ГМДС) – продукт фирмы «Пента», очищали перегонкой при атмосферном давлении и использовали свежеперегнанным.

Фосфора пентахлорид – продукт фирмы «Acros Organics» с содержанием основного вещества не менее 98% использовали без дополнительной очистки.

4-аллил-2-метоксифенол (Эвгенол) – продукт фирмы «Acros Organics», с содержанием основного вещества не менее 98%, использовали без дополнительной очистки.

Растворители, высушенные по стандартным методикам, использовали в свежеперегнанном виде. Константы растворителей отвечали данным, приведенным в литературе [2].

Все реакции проводили по стандартной методике Шленка под атмосферой азота.

^1H , ^{31}P ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXH-200» при частоте 200 и 81 МГц соответственно. Химические сдвиги сигналов рассчитывали относительно внешних эталонов – 85%-ной фосфорной кислоты (^{31}P ЯМР) и тетраметилсилана (^1H ЯМР).

Синтез N-(триметилсилил)трихлорфосфоранимина.

В трёхгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, загружали 4,047 г ГМДС и 50 мл дихлорметана. Полученную смесь выдерживали при -55°C в течение 15 минут, после чего добавляли 5 г PCl_5 . Реакционную массу термостатировали также при -55°C в течение часа. Далее отфильтровывали выпавший осадок хлорида аммония, не допуская при этом повышения температуры реакционной смеси, и последовательно отгоняли триметилхлорсилан и фосфоранимин. Полученный после отгонки целевой продукт, представляющий собой бесцветную жидкость, обладает резким запахом и дымится на воздухе.

Синтез полидихлорфосфазена.

В реакционном сосуде растворили 1 г фосфоранимина в 35 мл дихлорметана и прилили к полученной смеси раствор 55 мг PCl_5 в 10 мл дихлорметана. Реакционную массу выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре и перемешивании. Отфильтровав полученный раствор и отогнав дихлорметан, получили вязкий смолообразный продукт.

Синтез полибис(4-аллил-2-метоксифеноксифосфазена.

В трёхгорлую колбу, снабжённую магнитной мешалкой и обратным холодильником, загружали 0,138 моль спирта (эвгенола, фенола или трифторэтанола) и 170 мл абсолютированного диоксана. Затем при интенсивном перемешивании и температуре кипения растворителя добавляли 3,17 г (0,138 моль) нарезанного пластинами металлического натрия. После полного растворения натрия синтезированный по описанной выше методике полидихлорфосфазен растворяли в 30 мл диоксана, после чего полученный раствор при

помощи капельной воронки при перемешивании добавляли по каплям к раствору соответствующей натриевой соли. Синтез проводили в течение 24 часов при интенсивном перемешивании и температуре кипения растворителя ($T=101^{\circ}\text{C}$). После завершения синтеза полимер осаждали в 600 мл дистиллированной воды. Далее водный слой декантировали, а осажденный полимер растворяли в 50 мл перегнанного хлороформа, после чего полученный раствор промывали последовательно раствором гидрокарбоната натрия и дистиллированной водой до нейтральной реакции среды. Органический слой сливали в приемник и осушали прокаленным сульфатом магния, после чего раствор фильтровали на бумажном фильтре и отгоняли растворитель (хлороформ) на ротаторном испарителе с помощью водоструйного насоса. Итоговый продукт сушили в вакуум-термошкафу при $T=100^{\circ}\text{C}$. Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ^{31}P ЯМР-спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез мономерного фосфоранимина, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$, проводили по методике, разработанной на кафедре химической технологии пластических масс РХТУ [3]. Контроль за чистотой получаемого мономера осуществляли с помощью ^{31}P ЯМР спектроскопии. В представленном спектре (рис. 1) наблюдается характерный для фосфоранимина пик в области -55 м.д.

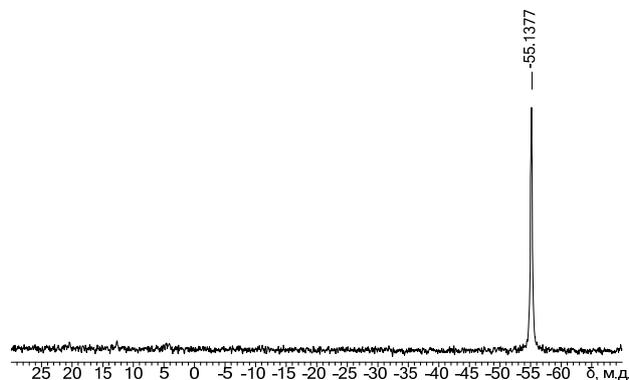


Рис. 1. ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия ГМДС и PCl_5 в соотношении 1:1,3 после выдержки при -55°C в течение часа и отгонки

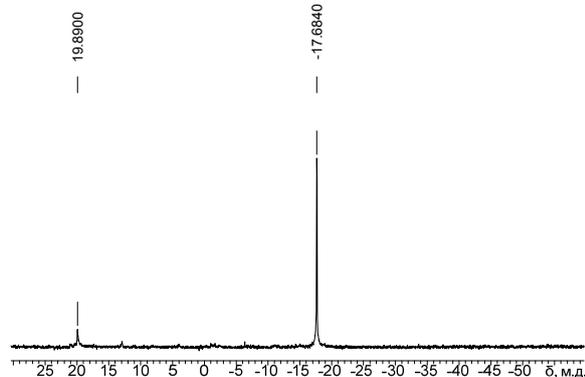


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектр продукта взаимодействия ГМДС и PCl_5 в соотношении 1:1,3 после выдержки при комнатной температуре в течение 24 часов

Синтез полифосфазена осуществляли по стандартной методике путём иницирования полимеризации различным количеством PCl_5 (табл. 1).

Таблица 1. Расчётные количества PCl_5 при взаимодействии с фосфоранимином (1 г) в различных соотношениях при температуре -55°C

Соотношение $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3:\text{PCl}_5$	Расчётное количество PCl_5 , г
1:0.060	0,0550
1:0.022	0,0200
1:0.0075	0,0069
1:0.0025	0,0023

Полноту протекания процесса полимеризации фосфоранимина оценивали методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Анализ полученного спектра (рис. 2) показал, что полимеризация проходит преимущественно с незначительным образованием побочного продукта – гексахлорциклотрифосфазена – в количестве 3 % по соотношению интегральных интенсивностей. Выход целевого продукта составил 94%.

Первоначально в качестве растворителя при замещении атомов хлора в полидихлорфосфазене использовали тетрагидрофуран (ТГФ), однако при анализе итоговых соединений методом ^1H ЯМР спектроскопии было обнаружено наличие политетрагидрофурана, являющегося побочным продуктом. Образование политетрагидрофурана объясняется его способностью полимеризоваться по катионному механизму. В качестве инициатора полимеризации, вероятно, выступает растущий фосфазеновый макрокатион. Таким образом, было решено проводить замещение в среде диоксана.

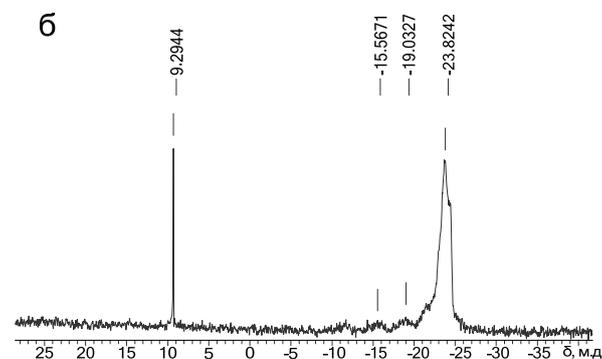
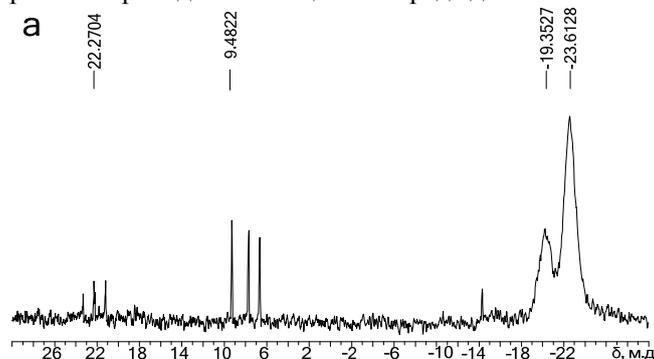


Рис. 3. ^{31}P ЯМР спектры продуктов взаимодействия смеси гексахлорциклотрифосфазена и полидихлорфосфазена с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия в среде диоксана при $T=50^{\circ}\text{C}$ (а) и $T=101^{\circ}\text{C}$ (б)

При проведении реакции замещения к реакционной смеси был добавлен гексахлорциклотрифосфазен в количестве 10% масс. в качестве контрольного соединения. Как видно из спектра, представленного на рис. 3.а, замещение атомов хлора на 4-аллил-2-метоксифенокси-группы при 50°C проходило не полностью, о чем свидетельствует наличие в спектре мультиплетного сигнала в области -19 м.д., соответствующего атомам фосфора с незамещенными атомами хлора в полифосфазене, а также набора пиков в областях 22 м.д. (триплет) и 7 м.д. (дублет), относящихся к атомам фосфора гексахлорциклотрифосфазена с одним незамещенным атомом хлора. Сигнал в области 9 м.д. соответствует атомам фосфора в гексахлорциклотрифосфазене с полным замещением атомов хлора 4-аллил-2-метокси-фенокси-группами. При повышении температуры реакции до 101°C в

спектре (рис. 3.б) наблюдается практически полное снижение интенсивности сигналов, соответствующих не полностью замещенным продуктам.

Таким образом, был синтезирован и охарактеризован методом ^{31}P ЯМР спектроскопии полибис(4-аллил-2-метокси-фенокси)фосфазен, а также исследовано влияние температуры на протекание реакции макрозамещения атомов хлора в полидихлорфосфазене.

Данное научное исследование проводится при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе «УМНИК» по теме «Разработка модифицированного хирургического костного цемента» в рамках договора № 9349ГУ/2015 от 28.12.2015 г.

Чернышева Анна Ивановна, студентка 4 курса кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Мартынова Татьяна Александровна, студентка 4 курса Высшего химического колледжа РАН РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Есин Андрей Сергеевич, аспирант, старший лаборант кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Горлов Михаил Владимирович, аспирант, ведущий инженер кафедры химической технологии пластических масс РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Ambient Temperature Synthesis of Poly(dichlorophosphazene) with Molecular Weight Control / C.H. Honeyman [et al.]. Journal of American Chemical Society. 1995. V. 12. P. 7035-7036.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э. Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М: Изд.-во Иностран. лит., 1958. 520 с.
3. A direct synthesis of $\text{Cl}_3\text{P}=\text{NSiMe}_3$ from PCl_5 and hexamethyldisilazane / Vyacheslav V. Kireev [et al.]. J. Organomet. Chem. (2016), doi: 10.1016/j.jorganchem.2016.05.022.

*Chesnyshova Anna Ivanovna, Martynova Tatiana Aleksandrovna, Esin Andrey Sergeevich, Gorlov Mikhail Vladimirovich**

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

* e-mail: mgorlov@muctr.ru

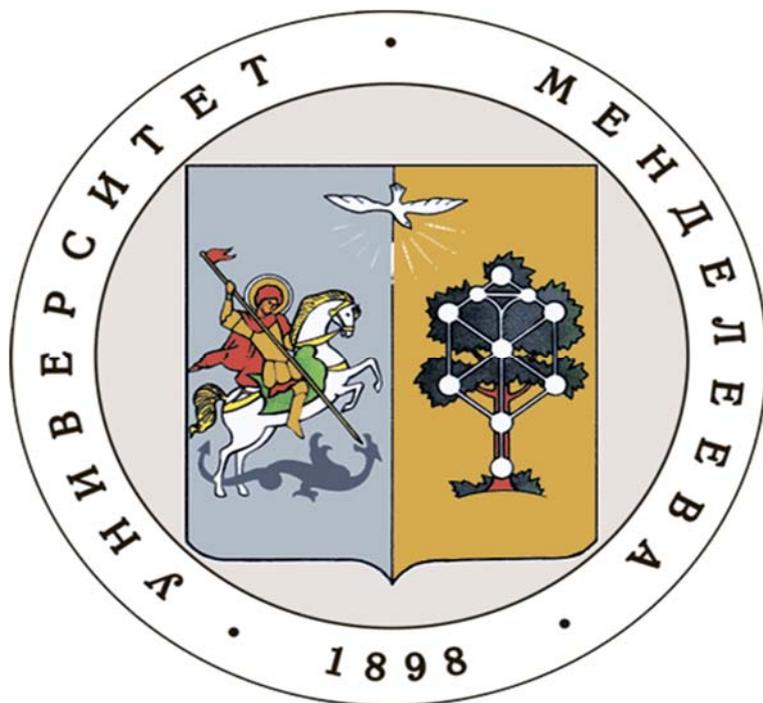
SOME FEATURES OF POLYARYLOXYPHOSPHAZENES SYNTHESIS

Abstract

Polybis(4-allyl-2-methoxy-phenoxy)phosphazene was synthesized and characterized by ^{31}P NMR spectroscopy. Influence of temperature and reaction media on macrosubstitution rate was estimated.

Key words: polyphosphazenes, ariloxy- derivatives, macrosubstitution, phospharanimine, living cationic polymerization.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



**Федерального государственного
учреждения культуры "Политехнический
музей"**



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXX

№ 10 (179) 2016

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9