

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

*УСПЕХИ*  
*В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ*  
*ТЕХНОЛОГИИ*

**Том XXXVI**

**№ 6**

Москва  
2022

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 XXXVI,  
У78 № 6 (255). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – 99 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УСChT-2022», XXXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2022», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

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

УДК 66.01-52  
ББК 24. 35

# Содержание

## Химическая технология полимерных материалов

Амелина Н.С., Зайнуллин И.О., Бирюков А.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ  
NiZn.....6**

Будаев А. В., Осипчик В. С., Чалая Н. М., Осипчик В. В.

**ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СМЕСИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ  
ПОЛИОЛЕФИНОВ .....9**

Вераксо Д.Э., Абунаева Л.З., Локтионов П.А., Петров М.М., Антипов А.Е.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТОДНЫХ РЕДОКС-МЕДИАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ГИБРИДНОГО ТИПА ..12**

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

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА .....15**

Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Мжачих И.Е., Лукашов Н.И., Чалая Н.М.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА.....18**

Дмитриева А.П., Медведев Ю.Ю., Медведева К.В., Кривошапкина Е.Ф., Клинкова А.А.

**ЭЛЕКТРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ ДО АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ НА  
РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ .....21**

Елхимов М.А., Петров М.М.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ ИЗ  
РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ: ЭКСТРАКЦИЯ И ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ..24**

Журавлев П.А., Силаева А.А., Булимова И.А.

**ВЛИЯНИЕ НИТЕВИДНОГО ОКСИДА ЦИНКА НА СТОЙКОСТЬ К ЭРОЗИОННОМУ  
ИЗНОСУ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ.....27**

Задёр П.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А.

**РАСЧЁТ РАВНОВЕСНОГО И КВАЗИ-РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ  
РАСТВОРОВ ХЛОР-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ  
ЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА И pH  
РАСТВОРА.....30**

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

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В РЕЦЕПТУРЕ ЭПОКСИДНОЙ  
МЕЖОПЕРАЦИОННОЙ ГРУНТОВКИ НА СВАРОЧНЫЕ РАБОТЫ.....33**

Исокжанов Ш.Ш., Каковкина Ю.И., Лебедев Е.А., Рязанов Р.М., Кицюк Е.П.	
<b>ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45 И RuO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ.....</b>	<b>36</b>
Карташова Н.В., Конев Д.В., Локтионов П.А., Рощупкина Д.А., Антипов А.Е., Воротынцев М.А.	
<b>ОПЕРАНД-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ВОДОРОДНО-БРОМАТНОЙ БАТАРЕИ .....</b>	<b>39</b>
Ковш А.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ .....</b>	<b>42</b>
Константинова А. О., Юдаев П. А., Чистяков Е. М.	
<b>ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИНОФОСФАЗЕНАМИ.....</b>	<b>45</b>
Костандян Е.С., Сатаева А.Р., Цырульников С.А., Шпорта Е.Ю., Дятлов В.А.	
<b>ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПРОДУКТЫ ГОМОГЕННОГО ПЕРИОДАТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ.....</b>	<b>48</b>
Кук Х.Г., Федякова Н.В., Щербина А.А.	
<b>МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭМАЛИ ХВ-1120 АМИНОСИЛАНОМ.....</b>	<b>51</b>
Ларичкина А.А., Юдаев П.А., Чистяков Е.М.	
<b>СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА.....</b>	<b>54</b>
Лобан О.И., Рудакова Н.А., Олихова Ю.В.	
<b>ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ .....</b>	<b>57</b>
Лопатин Д. А., Жуков А. П.	
<b>ОСНОВАТЕЛИ КАФЕДРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ .....</b>	<b>60</b>
Майникова Н.Ф., Овсянников О.А., Курепина Д.С. Шишкинская В.А.	
<b>ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МАТЕРИАЛА ПОКРЫТИЯ.....</b>	<b>65</b>
Макаров А.В., Силаева А.А., Могилев М.А.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ САМОСБОРНЫХ МИКРОКАПСУЛ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛКП.....</b>	<b>68</b>
Малаховский С.С., Дроздова А.А., Костромина Н.В.	
<b>АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТКИ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ .....</b>	<b>71</b>
Павлов А.В., Федякова Н.В., Зеленская А.Д.	
<b>СИСТЕМА АНТИКОРРОЗИОННОГО АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ .....</b>	<b>74</b>

Петров М.М., Чикин Д.В.

**ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ РАЗРЯДНОЙ ЯЧЕЙКИ И РЕЖИМА РАБОТЫ АНТРАХИНОН-БРОМНОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ С НЕГОЛИТОМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА .....77**

Пичугов Р.Д., Конев Д.В., Антипов А.Е., Спешилов И.О., Воротынцев М.А.

**ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ К АНАЛИЗУ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ БРОМИД-АНИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ рН .....80**

Тапехина П.Н., Макаров А.В., Силаева А.А.

**АМИННОСОДЕРЖАЩИЕ МИКРОКАПСУЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ «ДВОЙНОЙ ЭМУЛЬСИИ».....83**

Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В.

**СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ.....85**

Хохлова Е.В., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Морозова П.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ТЕРМОПЛАСТАМИ.....90**

Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Шацкий С.В., Беляева Е.А., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТО-БЕТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ .....94**

УДК 544.6

Амелина Н.С., Зайнуллин И.О., Бирюков А.И.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ТРАВЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ NiZn**

Амелина Наталья Сергеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры аналитической и физической химии; amelina-natasha@mail.ru.

Зайнуллин Игорь Олегович – магистрант 1-го года обучения кафедры аналитической и физической химии;

Бирюков Александр Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической и физической химии;

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет»;

Россия, 454001, Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129.

*В работе исследуется возможность получения пористых никелевых материалов при щелочном травлении интерметаллических покрытий NiZn, нанесенных методом диффузионного легирования. В процессе щелочного травления покрытий происходит преимущественное растворение более электроотрицательного металла – цинка, которое сопровождается морфологическим развитием поверхности с образованием трещин и пор. Электрохимическое поведение NiZn покрытий изучали гравиметрически, а также при помощи измерения электродных потенциалов и съемки поляризационных кривых. Катодные поляризационные кривые полученных после травления никелевых электродов характеризуются повышением катодного тока в области потенциалов восстановления воды.*

*Ключевые слова:* диффузионные покрытия, селективное растворение, коррозия, электролиз воды.

**INVESTIGATION OF THE ELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF NICKEL SUBSTRATES PRODUCED BY ALKALINE ETCHING**

Amelina N.S., Zainullin I.O., Biryukov A.I.

Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russian Federation

*The article discusses the investigation the possibility of obtaining nickel materials with a porous catalytic surface using alkaline etching of NiZn intermetallic coatings obtained by diffusion alloying. In the process of alkaline etching of coatings, the predominant dissolution of more electronegative metal, zinc, occurs, which is accompanied by the morphological development of the surface with the formation of cracks and pores. The electrochemical behavior of NiZn coatings was studied gravimetrically, as well as by measuring electrode potentials and recording polarization curves. The cathode polarization curves of the obtained nickel electrodes are characterized by an increase in the cathode current in the region of water reduction potentials.*

*Key words:* diffusion coatings, dealloying, corrosion, water electrolysis.

**Введение**

В настоящее время пористые металлические электроды, в частности пористый никель (nanoporous nickel), находят широкое применение во многих технологических процессах. Применение таких материалов перспективно в гетерогенном катализе, электрокатализе, в топливных элементах и т.п. Пористые никелевые электроды могут найти применение в электролизерах и химических источниках тока [1], так как они обладают каталитической активностью за счет высокой удельной поверхности, дефектности структуры, а также ускоренной диффузии, что позволяет свести к минимуму перенапряжение и увеличить скорость электролиза [2]. Применение электродов на основе пористого никеля в щелочных электролизерах является перспективным направлением, поскольку это позволит снизить себестоимость электролиза и энергозатраты, уменьшить размеры электролизеров, повысить эффективность электролиза [3]. Замена дорогостоящих благородных металлов в электролизерах является актуальной и значимой задачей электрохимии [4, 5].

Использование щелочного травления лежит в основе известного процесса изготовления никелевых катализаторов по типу никеля Ренея. При получении никеля Ренея в качестве прекурсора используют сплавы NiAl при травлении которых алюминий преимущественно растворяется, а никель формирует

собственную металлическую фазу. Частицы никеля после такой обработки имеют высокую удельную площадь и каталитическую активность. Полученный материал представляет собой порошок, формирование из которого электродной массы вызывает некоторые затруднения. Изготовление из сплавов NiAl лент или листов возможно при помощи метода вытягивания из расплава (melt spinning), технологически достаточно сложного.

В некоторых работах авторы отмечают, что щелочное травление покрытий на основе сплавов NiZn также может привести к получению пористых никелевых матриц, перспективных к применению в электрокатализе. Покрытия на основе NiZn получают чаще всего при помощи электролиза [6, 7], гальванотермическим методом [8] и др. Селективное удаление цинка из покрытий приводит к получению пористых никелевых структур, перспективных при использовании в процессе электролиза воды [9, 10, 11]. В данной работе исследуется возможность получения пористых никелевых подложек при травлении покрытий NiZn, полученных методом диффузионного цинкования. К достоинствам данного метода можно отнести меньшее количество стадий, безотходность, высокую энергоэффективность и меньшую экологическую нагрузку на окружающую среду в сравнении с гальваническими методами.

### Экспериментальная часть

Покрyтия наносили на подложки из никеля марки НП-2. Перед нанесением покрyтий поверхность образцов шлифовали наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера зерна, а также обезжировали изопропиловым спиртом. Нанесение цинка осуществляли диффузионным способом в порошке цинка, прошедшем дополнительную обработку для образования на поверхности частиц слоя наноструктурированного оксида цинка [12]. Применение порошков цинка со слоем оксида на поверхности частиц позволяет отказаться от использования как балластных добавок, так и активаторов при химико-термической обработке. Содержание цинка в порошке составляло не менее 95 масс.%. Нанесение покрyтий проводили при постоянной температуре 450°C, выдержка составила от 1 до 7,5 часов. Образцы никеля взвешивали до и после нанесения покрyтий с точностью до 0,0001 г. По разнице масс определяли толщину образующегося покрyтия.

Образующиеся NiZn покрyтия внешне однородные, светло-серого цвета. С увеличением времени цинкования наблюдается рост толщины покрyтия, однако, через 4 часа увеличение толщины прекращается (рис.1).

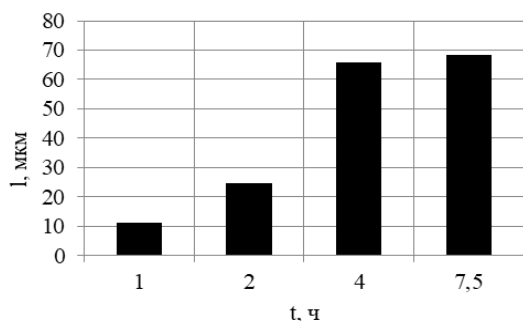


Рис. 1. Зависимость толщины диффузионного покрyтия от времени цинкования

Для определения фазового состава образцов проводили рентгенофазовый анализ покрyтий, полученных при цинковании в течение 2 часов, толщина покрyтий составляла 25±6 мкм. Дифрактограмма покрyтия представлена на рисунке 2.

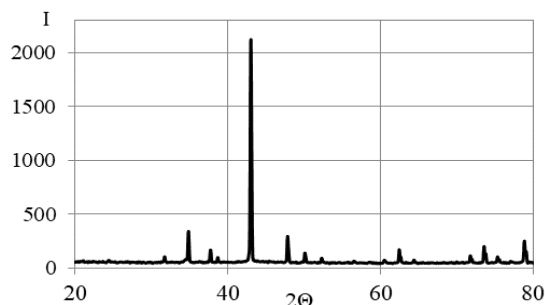


Рис. 2. Дифрактограмма покрyтия NiZn

Расположение и интенсивность пиков на дифрактограммах соответствует  $\gamma$ -фазе Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>. Химический состав покрyтий определяли при помощи рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Поверхностные слои покрyтия NiZn с толщиной 25±6 мкм имеют следующий химический состав: Ni 16,0±0,5 ат. %; Zn 84,0±0,7 ат. %.

Далее исследовали травление полученных NiZn покрyтий в щелочных растворах. Использовали покрyтия с толщиной 25±6 мкм, а в качестве раствора травления натриевую щелочь с концентрацией NaOH 5 моль/л. Образцы перед травлением шлифовали наждачной бумагой (P2500) и обезжировали изопропиловым спиртом. Травление проводили при различном времени выдержки, по разнице масс, до и после травления, определяли долю стравившегося покрyтия (рис. 3). Видно, что по мере увеличения времени травления происходит рост доли стравившегося покрyтия. Ускорение травления покрyтия происходит через 10 минут, а через 40 – 50 минут травления зависимость выходит на плато. Таким образом, интенсивное растворение покрyтия в щелочи происходит в интервале травления 10 – 40 минут, при этом не достигается 100% доли травления. Скорость коррозии при травлении в растворе NaOH составляет 7,6 г/(м<sup>2</sup>·час).

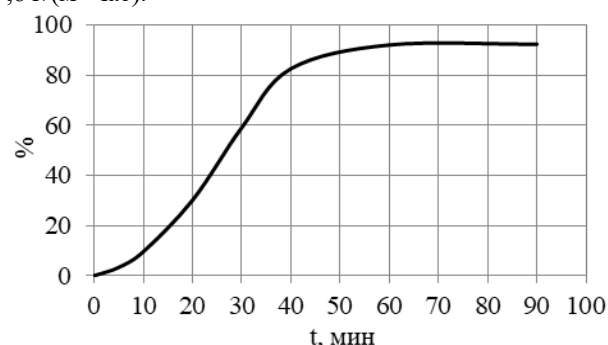


Рис. 3. Зависимость доли стравленного покрyтия от времени травления в 5M NaOH

Для исследования электродных потенциалов и поляризационных кривых NiZn покрyтий в щелочной среде использовали ячейки из полипропилена прижимного типа. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – графитовый. Образец шлифовали, обезжировали и зажимали в ячейку, заполненную раствором NaOH с концентрацией 5 моль/л. Потенциал снимали в течение часа, строили зависимость в координатах E, В (СВЭ) – t, мин (рис. 4). Видно, что потенциал смещается в положительную область, что, по-видимому, объясняется преимущественным растворением более электроотрицательного цинка из NiZn покрyтия. В результате концентрация более электроположительного никеля увеличивается, что приводит к облагораживанию потенциала (рис. 4). Продуктом травления, по-видимому, является покрyтие с более высоким содержанием никеля, чем исходные пленки. Рост скорости травления и увеличение потенциала в интервале от 10 до 40 минут можно объяснить ускоряющим действием металлического никеля, образующегося при вытравливании цинка. При образовании частиц никеля на поверхности покрyтия может происходить формирование микрогальванических элементов, состоящих из более электроположительного никеля, выступающего катодом и более электроотрицательного покрyтия NiZn, выступающего анодом.

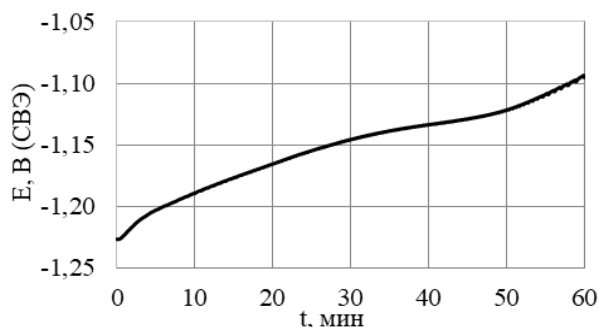


Рис. 4. Зависимость электродного потенциала от времени травления NiZn в 5M NaOH

На рисунке 5 представлены катодные кривые, полученные на никелевых подложках после разного времени травления. Кривые снимали в растворе NaOH с концентрацией 0,1 моль/л в области потенциалов, в которой происходит восстановление воды. Начальным потенциалом служил потенциал разомкнутой цепи, далее потенциал смещали в катодную область со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. Видно, что по мере травления происходит смещение катодной кривой в более положительную область потенциалов. Потенциал разомкнутой цепи смещается на 0,4 – 0,5 В в положительную сторону по мере травления, что объясняется, по-видимому, преимущественным растворением цинка и образованием никелевой фазы. Наклон катодных кривых увеличивается, растет катодный ток. На рисунке 6 представлена зависимость катодного тока при потенциале -1,5 В (ХСЭ).

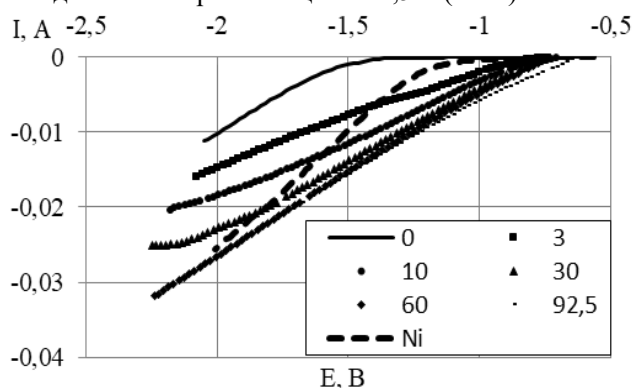


Рис. 5. Катодные кривые, полученные при травлении в 0,1M NaOH

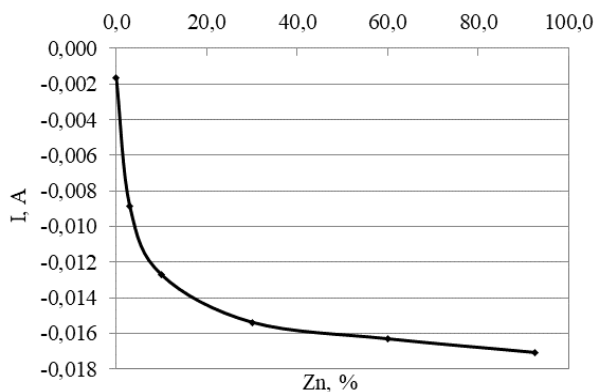


Рис. 6. Зависимость силы тока от доли травленного покрытия

При травлении происходит увеличение катодной плотности тока, однако, значение тока остается постоянным после достижения доли травления 30-40 %.

## Заключение

В результате диффузионного цинкования никеля образуются NiZn интерметаллические покрытия, фазовый состав поверхностных слоев которых представлен  $\gamma$ -фазой Ni<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>, концентрация цинка составляет 84 ат. %. Травление таких покрытий в щелочи происходит неравномерно, при этом наблюдается облагораживание электродного потенциала, что может быть связано с преимущественным растворением цинка из покрытия. Катодные поляризационные кривые никелевых подложек, полученных после травления, характеризуются повышением катодного тока в области потенциалов восстановления воды.

## Список литературы

1. Qin J. Research process on property and application of metal porous materials / J. Qin, Q. Chen, C. Yang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. V. 654. P. 39–44.
2. Singh S. Survey of Fabrication and Application of Metallic Foams (1925–2017) / S. Singh, N. A Bhatnagar // J. Porous Materials. – 2017. V. 24. –P. 1-18.
3. Han W.–B. Directly sputtered nickel electrodes for alkaline water electrolysis / W.–B. Han, I.–S. Kim, M. Kim et al. // Electrochimica Acta. – 2021. –V. 386. –P. 1-9.
4. Zhou D. Recent advances in non-precious metal based electrodes for alkaline-water electrolysis / D. Zhou, P. Li, W. Hu et al. // ChemNanoMat. – 2020. –V. 6. –№ 3. –P. 336-355.
5. Wu H. Non-noble metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in water electrolysis / H. Wu, C. Feng, L. Zhang et al. // Energy Reviews. – 2021. –V. 4. –№ 3. –P. 473-507.
6. Ganci F. Electrodeposited nickel–zinc alloy nanostructured electrodes for alkaline electrolyzer / F. Ganci, B. Buccheri, B. Patella // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. –V. 47. –№ 21. –P. 11302-11315.
7. Rahsepar M. Corrosion study of Ni/Zn compositionally modulated multilayer coatings using electrochemical impedance spectroscopy / M. Rahsepar, M.E. Bahrololoom // Corrosion science. – 2009. –V.51. –№ 11. –P. 2537-2543.
8. Badawy W.A. Electrodeposited Zn-Ni alloys as promising catalysts for hydrogen production-preparation, characterization and electro-catalytic activity / W.A. Badawy, H. Nady, G.M. Abd El-Hafez // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. –V. 699. –P. 1146-156.
9. Shi Q. Robust noble metal-based electrocatalysts for oxygen evolution reaction / Q. Shi, C. Zhu, D. Du et al // Chemical Society Reviews. – 2019. –V. 48. –№ 12. –P. 3181-3192.
10. Qi J. Porous materials as highly efficient electrocatalysts for the oxygen evolution reaction / L. Qi, W. Zhang, R. Cao // ChemCatChem. – 2018. –Vol. 10. – № 6. –P. 1206-1220.
11. Schalendach M. An alkaline water electrolezer with neckel electrodes enables efficient high current density operation / M. Schalendach, O. Kasian, K.J.J. Mayrhofer // International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. –V. 43. – № 27. –P. 11932-11938.
12. Патент РФ №2170643, 20.07.2001.



УДК 66.099

Будаев А. В., Осипчик В. С., Чалая Н. М., Осипчик В. В.

## ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ СМЕСИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Будаев Алексей Витальевич – магистрант 2-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; budaevaleksey98@gmail.com.

Осипчик Владимир Семенович – доктор технических наук, профессор кафедры технологии переработки пластмасс; vosip@muctr.ru.

Чалая Наталья Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс; tschalaya@yandex.ru.

Осипчик Валерия Владимировна – кандидат технических наук, доцент кафедры высшей математики; osipchik.v.v@muctr.ru.

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

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

ООО «Сибур Полилаб»,

Россия, 121205, Москва, территория Сколково, инновационный центр, Большой бульвар, д. 2.

*В работе проведены исследования влияния ряда модифицирующих добавок на смеси первичных и вторичных полиолефинов. Показано, что при введении лапролата и лапроксида в смесь первичного и вторичного полиэтилена физико-механические свойства полученного композита повышаются. Представленные данные по определению температур плавления и кристаллизации свидетельствуют о структурных изменениях модифицированных композитов*

*Ключевые слова: вторичный полиэтилен, физико-механические свойства, модификация, полиолефины.*

## WAYS TO CONTROL THE PROPERTIES OF A MIXTURE OF PRIMARY AND SECONDARY POLYOLEFINS

Budaev A.V.<sup>1,2</sup>, Osipchik V.S.<sup>1</sup>, Chalaya N. M.<sup>1</sup>, Osipchik V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup>SIBIUR Polylab, Moscow, Russian Federation.

*The paper studies the influence of a number of modifying additives on mixtures of primary and secondary polyolefins. It is shown that with the introduction laprolate and laproxide into a mixture of primary and secondary polyethylene, the physical and mechanical properties of the resulting composite increase. The proposed data on the melting and crystallization temperatures indicate structural changes in the modified composites.*

*Key words: recycled polyethylene, physical and mechanical properties, modification, polyolefin.*

### Введение

Полимерные материалы являются одними из самых универсальных материалов из-за их малого удельного веса, экологичности, высокой производительности труда при производстве изделий и других свойств. Эти причины привели к широкому использованию полимеров во многих отраслях промышленности. При этом образуются потоки полимерных отходов, которые сохраняют значительную часть своих первоначальных свойств и, следовательно, могут быть вторично переработаны [1].

Использованный пластик является качественным материалом, который можно также использовать в дальнейшем и расширять рынок материалов. Вторичный пластик ничем не уступает первичному, а по некоторым свойствам даже превосходит.

Вторичные полимеры находят применение в новых отраслях промышленности, где требуются высокие показатели физико-механических свойств, которыми обладают композиты, начиная с получения вторичных бутылок, специально разработанных рецептур асфальта и заканчивая деталями тяжелых отраслей промышленности, как

авиа- и машиностроение. С каждым годом спрос на вторичное сырьё растёт, всё же объёмы потребления остаются небольшими.

При переработке полимеров возникает множество технологических проблем, так как обычно перерабатывается не только один полимер, но и смеси полимеров. Переработанные пластик имеет абсолютно непредсказуемое молекулярно-массовое распределение, связи в полимере могут быть как очень длинными, так и очень короткими. Совокупность этих параметров, существенно влияют на переработку [2].

Переработка вторичных материалов достаточно остро стоит на повестке дня, так как вторичные полимеры не всегда удовлетворяют эксплуатационным требованиям заказчика. Поэтому для улучшения необходимых характеристик вторичных полимеров вводят различные модификаторы, которые позволяют улучшить переработку и добиться удовлетворительных результатов свойств вторичных материалов при испытаниях [3].

На практике добиться желаемого результата удается не сразу, так как недостаточно изучено

поведение вторичных пластмасс при их переработке с модификаторами. Недостаточно информации о том, какой новый тип связей может образоваться, какой новый комплекс свойств приобретает материал. Во многом именно поэтому еще не удалось решить проблему утилизации полимерных отходов во всём мире. Решение этого вопроса позволит эффективно использовать вторичные марки полимеров, а также прогнозировать определенные области использования новых модифицированных материалов не только с заданными параметрами свойств, но и более дешевых [4].

### Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись смеси первичных и вторичных полиолефинов. Компаунды и образцы были получены в инновационном центре «Сколково» в компании СИБУР ПолиЛаб. На основании анализа научной литературы был отобран компаунд с содержанием вторичного сырья 50%. Основой компаунда является линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Для модификации смеси вторичного и первичного полиолефина предлагаются следующие компоненты: триглицидиловый эфир полиоксипропилентриол (Лапроксид 703), трехфункциональный олигоэфирциклокарбонат (Лапролат 803).

Смеси готовили на двухшнековом компаундере Coregion ZSK26 Mc<sup>18</sup>, с отношением L:D 32, который имеет модульную конструкцию для выбора нескольких конфигураций цилиндров и различных транспортирующих, перемешивающих и смешивающих элементов для получения оптимальной конфигурации процесса.

Свойства при растяжении определяли с использованием Instron 6025 в соответствии с ГОСТ 34370-2017. В качестве термоаналитической методики использовали дифференциальную сканирующую калориметрию для изучения фазовых переходов полимера при нагревании в соответствии с ГОСТ Р 55134-2012. Температура по зонам представлена в таблице 1.

Основные технологические параметры были подобраны опытным путём:

- 1) производительность дозатора – 25 кг/ч;
- 2) обороты шнеков – 300 мин<sup>-1</sup>;
- 3) температура массы – 250 °С;
- 4) давление массы – 100 бар;
- 5) нагрузка на двигатель – 80%;
- 6) скорость гранулятора – 20 м/мин.

### Обсуждение результатов

Физико-механические свойства модифицированной смеси первичного и вторичного полиэтилена представлены в таблице 2.

Результаты исследования показали, что у полученных композиций возрастает модуль упругости при растяжении, прочность при разрыве и относительное удлинение при растяжении. Возможно, это связано с тем, что представленный модификатор Лапролат 803, имеет циклическую структуру, которая под воздействием высоких температур раскрывается и образовавшиеся функциональные группы взаимодействуют с молекулами полиэтилена. Лапроксид 703 - линейный модификатор с эпокси-группами, наличие которых также оказывает влияние на физико-механические свойства вторичной смеси.

Таблица 1. Температурный режим по зонам

Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10	Фильера
270	270	260	250	250	240	230	220	220	230	240

Таблица 2. Физико-механические свойства композиций, полученные при испытаниях на растяжение

Характеристики	ЛПЭНП	Смесь первичного и вторичного полиолефина	Смесь + 0,5% Лапроксид 703	Смесь + 1% Лапролат 803
Модуль упругости при растяжении, МПа	650	520	630	650
Предел текучести при растяжении, МПа	19	15,8	16,3	16,4
Относительное удлинение при пределе текучести, %	17	11,1	11	11
Прочность при разрыве, МПа	25	17,4	21,8	21,2
Относительное удлинение при растяжении, %	830	660	790	750
ПТР (2,16 кг, 190С), г/10 мин	0,9	0,3	0,31	0,34

Однако, показатели текучести расплава значительно уменьшились во всех модифицированных композициях. Вероятно, на текучесть повлияла природа вторичного полиэтилена, который мог быть подшит благодаря внешним факторам.

В процессе компаундирования особое внимание следует уделить композиции (Смесь + 1% Лапролат 803), так как при получении этой модифицированной

смеси наблюдалось снижение нагрузки двигателя на 30%. Вероятно, при высоких температурах циклокарбонаты раскрываются и вытягиваются, образуя активные функциональные группы, которые взаимодействуют со свободными радикалами смеси снижая вязкость.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии, проведена оценка фазовых переходов композитов. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Величина фазовых переходов смеси и модифицированных композиций, определённая оценочно методом ДСК.

Характеристики	ЛПЭНП	Смесь первичного и вторичного полиолефина	Смесь + 0,5% Лапроксид 703	Смесь + 1% Лапролат 803
Ткр	107	114	115,1	115,5
Тпл	120	129	131,4	131,8

Из таблицы видно, что температура плавления в смеси и модифицированных композициях увеличивается. Это означает, что у смеси полиэтиленов произошли процессы структурирования макромолекул при взаимодействии с модификатором, которые в конечном итоге становятся более жесткими и выдерживают повышенные нагрузки, а, значит, в таких материалах возрастает прочность, что подтверждается результатами физико-механических испытаний.

Увеличение температуры кристаллизации смесей, в том числе модифицированных, можно объяснить увеличением длины элементарных звеньев углеродной цепи и их расположением в упорядоченных частях макромолекул возможно вследствие химических реакций и сшивки. В результате такие материалы должны иметь повышенную теплостойкость. Однако, это можно только предположить [5], так как этот показатель необходимо подтвердить соответствующими испытаниями.

#### Заключение

Таким образом, разработан способ модификации смеси первичного и вторичного полиолефинов с 50% содержанием вторичного сырья. Показано, что смеси вторичного и первичного полиэтилен, модифицированные Лапроксидом 703 и Лапролатом 803, имеют повышенные деформационно-прочностные свойства, сравнимые со свойствами первичного ЛПЭНП.

Применение в качестве модификатора Лапролат 803 в смеси вторичного и первичного полиэтилена позволило уменьшить нагрузку на двигатель перерабатывающего смесительного оборудования, повысив производительность процесса на стадии компаундирования.

Полученные данные исследований температуры плавления и температуры кристаллизации исходной и модифицированных смесей полиэтиленов позволили сделать вывод о влиянии модификаторов на структуру разрабатываемых композитов. Данные по увеличению температур плавления и кристаллизации свидетельствуют о процессах структурирования и, возможно, прохождения химических реакций и сшивки в модифицированных смесях полимерных материалов, что приводит к увеличению твёрдости, прочности и теплостойкости композиций.

#### Список литературы

1. Valerio O., Muthuraj R., Codou A. Strategies for polymer-to-polymer recycling from waste: Current trends and opportunities for improving the circular economy of polymers in South America //Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. – 2020. – Т. 25. – С. 100381.
2. Nahladakis J. N. et al. An overview of chemical additives presents in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling // Journal of hazardous materials. – 2018. – Т. 344. – С.179-199.
3. Evode N. et al. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability //Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2021. – Т. 4. – С. 100142.
4. Dey A. et al. Challenges and possible solutions to mitigate the problems of single-use plastics used for packaging food items: A review //Journal of Food Science and Technology. – 2021. – Т. 58. – №. 9. – С. 3251-3269.
5. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И., Горбунова И.Ю., Кандырин Л.Б., Сирота А.Г., Шерышев А.Г., Физические и химические процессы при переработке пластмасс. - Изд. НОТ, - Санкт-Петербург, 2013. –312 с.

УДК 544.6

Вераксо Д.Э., Абунаева Л.З., Локтионов П.А., Петров М.М., Антипов А.Е.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАТОДНЫХ РЕДОКС-МЕДИАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ ГИБРИДНОГО ТИПА

Вераксо Дарья Эдуардовна – магистрант 1-го года обучения научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока», darya.verakso@mail.ru.

Абунаева Лилия Захаровна – ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

Локтионов Павел Андреевич – аспирант 3-го года обучения ИПХФ РАН, ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

Институт проблем химической физики РАН,

Россия, Черноголовка, проспект Академика Семенова, дом 1.

Петров Михаил Михайлович – кандидат физико-математических наук, старший преподаватель и заведующий научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

Антипов Анатолий Евгеньевич – доктор химических наук, профессор научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

*В статье рассматриваются свойства полиоксометаллатов и оцениваются перспективы их использования в качестве катодного окислительно-восстановительного медиатора гибридного топливного элемента.*

*Ключевые слова: топливный элемент, полиоксометаллаты, редокс-медиатор, проточная редокс-батарея.*

## UTILIZING THE CATHODIC REDOX MEDIATORS BASED ON POLYOXOMETALATES IN HYBRID FUEL CELLS

Verakso D. E.<sup>1</sup>, Abunaeva L. Z.<sup>1</sup>, Loktionov P.A.<sup>2</sup>, Petrov M.M.<sup>1</sup>, Antipov A. E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup>IPCP RAS, Ac. Semenov avenue 1, Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation

*This work is devoted to studying the properties of polyoxometalates and evaluating the prospects for their use as a cathode redox mediator of a hybrid fuel cell.*

*Keywords: fuel cell; polyoxometalates; redox mediator; flowing redox battery.*

### Введение

Развитие энергетики набирает всё большие обороты и вместе с этим появляются новые тенденции в научных исследованиях. Важное место в этой отрасли заняли топливные элементы (ТЭ). ТЭ представляют собой химические источники тока, генерирующие электричество за счёт преобразования энергии химической реакции непрерывно подаваемых топлива и окислителя на электродах. Наиболее распространенными являются водородно-воздушные ТЭ, для которых реагентами являются, соответственно, предварительно очищенный водород и кислород воздуха. Данные ТЭ имеют преимущество благодаря минимальному воздействию на окружающую среду. Внедрение таких ТЭ, к примеру, в автомобильную промышленность позволит сократить выбросы парниковых газов в атмосферу.

В данной работе рассматривается идея удешевления водородно-воздушного ТЭ путем изменения катодной части данного химических источников тока (ХИТ) таким образом, чтобы вместо дорогого платинового катализатора можно было использовать раствор редокс-медиатора.

К потенциальному редокс-медиатору

предъявляется ряд общих требований: высокая растворимость, стабильность в широком диапазоне pH, химическая стабильность различных редокс-форм, большая скорость реакции регенерации, а также доступность. В качестве редокс-медиатора была рассмотрена смесь фосфорно-ванадиево-молибденовых гетерополикислот (ФМ-ПОМ). Полиоксометаллаты (ПОМ) – вещества, состоящие из оксоанионов переходных металлов (V, Mo, W), которые связаны между собой общим атомом кислорода и образуют замкнутые трёхмерные структуры. Способность окисленных форм данных веществ высвободить несколько электронов без разложения или изменения структуры с возможностью последующей регенерации процесса делает их перспективными для использования в качестве редокс-медиатора. Наибольший интерес отводится ПОМ со структурой Кеггина, поскольку они обладают высокой устойчивостью, обусловленной особенностями геометрии, защищающей гетероатом от внешнего воздействия. Также данные соединения демонстрируют высокую кислотность по Бренстеду, хорошие каталитические и сокаталитические свойства.

## Экспериментальная часть

В соответствии с патентом [1] был проведён синтез, в результате которого была получена смесь фосфорнованадиевомолибденовых гетерополикислот состава  $H_{3+n}PMo_{12-n}VnO_{40}$  со средним значением  $n = 1.8$ .

Исследование электрохимических свойств проводилось методом ЦВА. В качестве рабочего электрода использовался стеклоглеродный диск (диаметр 3 мм), вспомогательный электрод выполнен из платины, электрод сравнения Ag/AgCl (3.5 М KCl). Измерение проводилось в инертной среде в нескольких фоновых электролитах: серной кислоте, ортофосфорной кислоте, универсальной буферной смеси (pH 1.81-4.35). Концентрация ПОМ во всех измерениях составила 1 ммоль/л, диапазон напряжений 0.2-0.8 В, скорости развертки от 25 до 1000 мВ/с.

Мембранно-электродный блок для испытания синтезированного католита включал мембрану Nafion 211 с активной площадью 4 см<sup>2</sup>. Катод состоял из 3 листов углеродной бумаги Sigracet 39AA (активная площадь 4 см<sup>2</sup>) и токосъемной пластины из графита (3 мм). Анод состоял из 1 листа бумаги Freudenberg H24C8 с нанесенным катализатором Pt/C (1 мг Pt / см<sup>2</sup>) и 2 листов Sigracet 39AA и токосъемными пластинами из уплотненной графитовой фольги (1мм). Реализовано проточное поле типа серпантин, принцип изготовления и сборки аналогичен представленной в [2].

Анализ вольтамперограмм (рисунок 1) позволил определить, что с ростом pH ПОМ теряет способность к проявлению редокс-свойств.

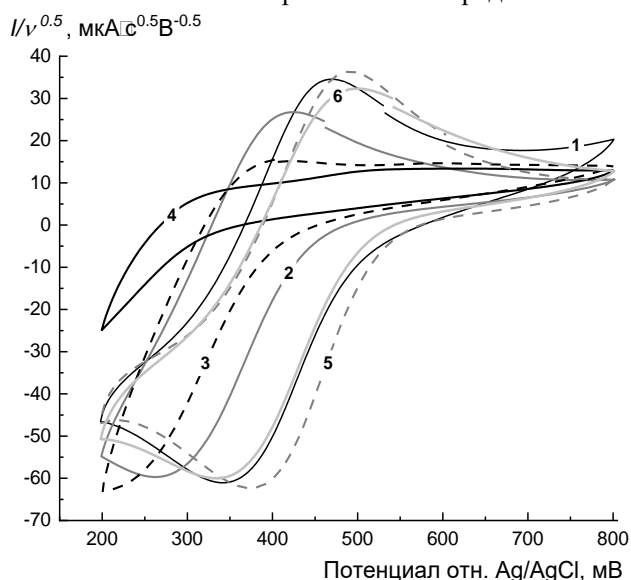


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ФМ-ПОМ в универсальной буферной смеси с pH 1.81 (1), pH 2.56 (2), pH 2.39 (3), pH 4.35 (4), 0.1 М  $H_3PO_4$  (5), 0.1 М  $H_2SO_4$  (6). Скорость развертки 50 мВ/с. Номер цикла в каждом измерении – 2.

Это обусловлено смещением формального потенциала реакции в катодную сторону. Также отмечено, что редокс-поведение данного материала определяется парой V+4/V+5. Также стоит отметить, что формальный потенциал этой пары значительно смещен относительно стандартного потенциала редокс-пары V+4/V+5, что объясняется пониженным pH исследуемого раствора (кривая 1) и включением атомов ванадия в сложную структуру молекулы ПОМ. При этом величина пика восстановления для кривой 1 примерно в два раза превышает пик окисления, что может свидетельствовать о протекании исследуемой реакции по ЕС механизму.

Испытания полученной смеси в гибридной разрядной ячейке показали, что удельная разрядная мощность такого элемента достигает значений в 30.3 и 34.9 мВт/см<sup>2</sup> при температуре 25 и 50 °С соответственно (рисунок 2).

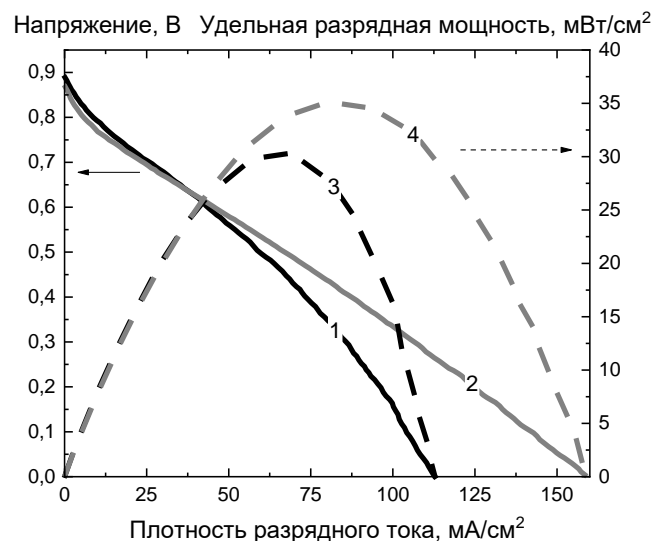


Рис. 2. Вольтамперные (кривые 1 и 2) и ваттамперные (3 и 4) характеристики ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, измеренные линейной разверткой потенциала от НРЦ до 5 мВ при скорости развертки 20 мВ/с; температура католита 25°С (кривые 1 и 3) и 50°С (кривые 2 и 4).

Максимальный ток регенерации наблюдается для полностью восстановленного ФМ-ПОМ и составляет 0.7 А (рис. 3) [3].

Для оценки тока регенерации введена величина  $\theta$ , являющаяся оценочной средней степени окисления ФМ-ПОМ (величина  $\theta$ , равная 0, соответствует полностью восстановленному ПОМ, в котором ванадий имеет степень окисления +4, а 1 - полностью окисленному ФМ-ПОМ).

## Заключение

На основании полученных данных можно сделать вывод, что синтезированная смесь ФМ-ПОМ может использоваться в качестве катодного редокс-медиатора в гибридном ТЭ.

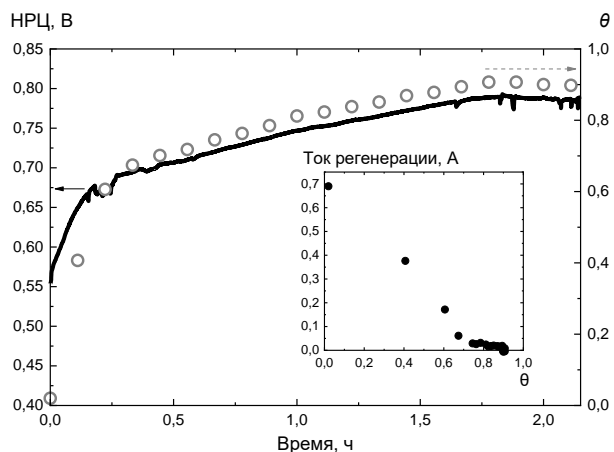


Рис. 3. Зависимость НРЦ ячейки МЭБ гибридного ТЭ, использующего раствор ФМ-ПОМ, и оцененной величины  $\theta$  ФМ-ПОМ от времени эксперимента, полученные в процессе химической регенерации ФМ-ПОМ газообразным кислородом при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ ; на врезке изображена зависимость оцененного тока регенерации от величины  $\theta$

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ (Соглашение № 075-15-2021-458, внутренний номер МД-3844.2021.1.3).

#### Список литературы

1. Патент WO 097459. 02.07.15
2. Pichugov, R. D. et al., Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // Chempluschem. – 2020. – vol. 85. – p. 1919.
3. Абунаева Л.З., Рубан Е.А., Мячина М.А., Локтионов П.А., Вераксо Д.Э., Пустовалова А.А., Петров М.М., Конев Д.В., Гаврилова Н.Н., Антипов А.Е. Смесь фосфорованадиевомолибденовых гетерополикислот как перспективный катодный редокс-медиатор гибридного водородно-воздушного топливного элемента // Электрохимия. – 2022. – принята в печать.

УДК 544.777

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

## ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА МОРФОЛОГИЮ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Власова Василиса Анатольевна – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; vasilisa.vlasova.01@mail.ru.

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

Курская Елена Анатольевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных материалов;

Подорожко Елена Анатольевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории криохимии (био)полимеров;

ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 28.

*В статье рассмотрено влияние отжига при невысоких положительных температурах на морфологию и физико-химические свойства криогелей поливинилового спирта, сформированных методом замораживания-оттаивания предварительно нагретых до 85°C водных растворов полимера. Исследовано влияние величины температуры и времени воздействия отжига на изменение свойств полимерных криогелей.*

*Ключевые слова: криогели поливинилового спирта, отжиг.*

## EFFECT OF ANNEALING ON THE MORPHOLOGY AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL ALCOHOL) CRYOGELS

Vlasova V.A.<sup>1</sup>, Kurskaya E.A.<sup>2</sup>, Podorozko E.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

*The article considers the effect of annealing at low positive temperatures on the morphology and physico-chemical properties of polyvinyl alcohol cryogels formed by freezing-thawing preheated to 85°C aqueous polymer solutions. The influence of the temperature and the time of the annealing action on the change in the properties of polymer cryogels is investigated.*

*Keywords: cryogels of poly(vinyl alcohol), annealing.*

### Введение

Поливиниловый спирт (ПВС) относится к классу водорастворимых полимеров с аморфно-кристаллической структурой гибкоцепных макромолекул. В водной среде величина температуры оказывает сильное влияние на конформацию и ассоциацию макромолекул. Гидрогели ПВС, образующиеся при невысокой положительной температуре, и криогели, образующиеся при замораживании-оттаивании полимерной системы, преимущественно стабилизированы межмолекулярными водородными связями. В зависимости от участия или отсутствия участия молекул воды в узлах сеток гелей формируются аморфные и микрокристаллические области, влияющие на такие свойства гидрогелей и криогелей, как упругость, пластичность, набухающая способность и термостабильность. Растворимость макромолекул ПВС в воде при нагревании, гелеобразующая способность при охлаждении, биосовместимость и биodeградация являются привлекательными факторами для разработки медицинских материалов на основе полимера [1]. Формирование криогелей при замораживании-оттаивании растворов ПВС позволяет получать пористые матрицы. При этом свойства и морфологию криогелей можно регулировать путем изменения

концентрации полимера и условий процесса криотропного гелеобразования [2].

Ранее [3] было показано, что термическая предыстория полуразбавленных (8%) водных растворов поливинилового спирта в значительной степени влияет на морфологию и свойства сформированных криогелей. Быстрое охлаждение и замораживание горячих исходных растворов ПВС (85°C) с последующим медленным оттаиванием при температуре расстекловывания (+10°C) системы приводит к образованию сеток криогелей с крупными порами (до 5 - 6 мкм). В случае композитных криогелей ПВС, содержащих наночастицы серебра, такая пористость может способствовать, например, более интенсивной диффузии бактерицидных частиц из полимерной матрицы в водную среду. Однако при невысоких концентрациях исходных растворов и при преимущественно однократном цикле замораживания-оттаивания механические и теплофизические свойства нанокомпозитных криогелей ПВС могут оказаться неудовлетворительными. Поэтому основной задачей настоящего исследования является нахождение пути повышения термостойкости, упругости и диффузионных качеств макропористых криогелей ПВС, пригодных для использования в

биомедицинских областях в качестве бактерицидных повязок на раны.

### Экспериментальная часть

При увеличении доли микрокристаллитов в узлах сетки криогелей ПВС, имеющих аморфно-кристаллическую природу, наблюдается рост температуры плавления и модуля упругости с одновременным снижением растворимости полимера в водной среде. Для этих целей используют несколько приемов – многократное замораживание-оттаивание системы [4], введение добавок высаливающего действия, повышение концентрации полимера, а также отжиг криопленок [5]. Лимитирующим фактором при выборе того или иного способа для нанокомпозитных криогелей ПВС является снижение диффузионных и термомеханических свойств макропористой матрицы и увеличение ее растворимости в водной среде. Известно, что для повышения кристалличности полимерной матрицы используют отжиг. Обычно его проводят в диапазоне температур на  $20^{\circ}\text{C}$  выше температуры стеклования и на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже температуры плавления полимера в безводном состоянии (например, в виде криопленки), или ниже температуры плавления полимерной структуры, содержащей связанную воду (например, в виде криогеля). Как было установлено методом термомеханического анализа (ТМА), температура расстеклования замороженных криогелей 8% ПВС наблюдается около  $+10^{\circ}\text{C}$ . Поэтому для исследуемых систем наиболее приемлемым может быть отжиг в диапазоне  $30 - 40^{\circ}\text{C}$ .

Криогели были получены путем быстрого замораживания предварительно прогретых ( $85^{\circ}\text{C}$ ) 8 % растворов ПВС до температуры  $-13^{\circ}\text{C}$  в течение 18 часов и последующего оттаивания при  $+10^{\circ}\text{C}$  (24 ч). Было изучено влияние условий отжига на свойства криогелей ПВС. На рисунке 1 представлены термомеханические кривые образцов криогелей ПВС, подвергнутых отжигу при температурах 30, 35, 40 и  $45^{\circ}\text{C}$  в течение 2 часов.

На интегральных кривых ТМА криогелей ПВС, предварительно прогретых в интервале температур  $35 - 40^{\circ}\text{C}$  (кривые б, в, г), отмечены пологие участки, характеризующие температурную область высокоэластической деформации образцов. Эта область находится между участками температурной кривой, характеризующими вязкоупругое и вязкотекучее состояния криогелей. Область высокоэластического состояния отсутствовала на кривой ТМА при отжиге криогелей ПВС при  $30^{\circ}\text{C}$  (кривая а) и аналогичной кривой при  $45^{\circ}\text{C}$ , которая не приведена. На соответствующих дифференциальных кривых (отжиг  $35 - 40^{\circ}\text{C}$ ) появляются дополнительные экстремумы около  $54$  и  $60^{\circ}\text{C}$ , указывающие на формирование в криогелях ПВС более высокотемпературных фракций. Как было установлено, объем этих фракций увеличивается при дополнительном выдерживании образцов после отжига при комнатной температуре в течение суток (кривая г).

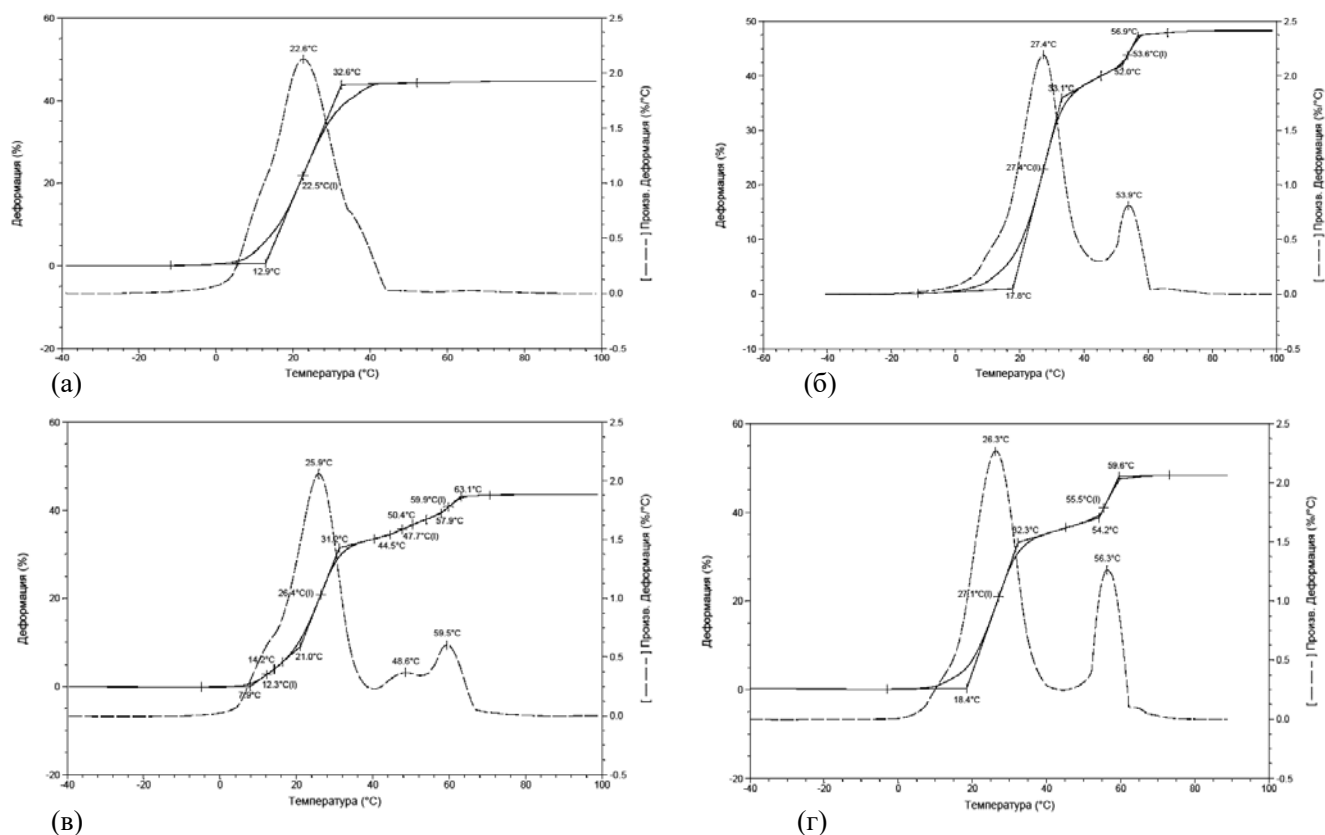
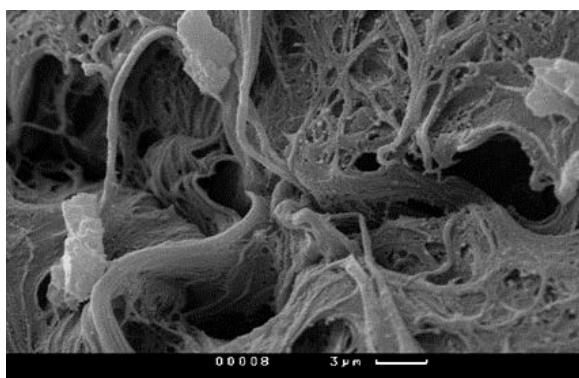


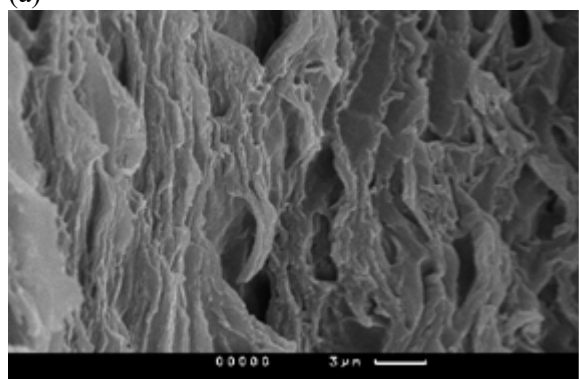
Рис. 1. Интегральные (сплошные линии) и дифференциальные (пунктирные линии) кривые термомеханического анализа (ТМА) криогелей 8% ПВС после отжига в течение двух часов при температурах: а)  $30^{\circ}\text{C}$  и аналогично  $45^{\circ}\text{C}$ ; б)  $35^{\circ}\text{C}$ ; в)  $40^{\circ}\text{C}$ ; г)  $40^{\circ}\text{C}$  с последующим выдерживанием при  $23^{\circ}\text{C}$  в течение суток



Для изучения растворения образцов криогелей ПВС после отжига и диффузии наночастиц серебра (диаметром около 20 - 30 нм) из пор криогелей образцы были помещены в воду при 23 °С, отбор проб осуществляли в течение недели. Было показано, что условно-мгновенный модуль упругости образцов после отжига (35 - 40°С, 2 часа, с последующим выдерживанием при 23 °С в герметичной таре в течение суток) составило 7.5 - 8 кПа по сравнению с образцами без отжига 5 - 5.5 кПа. Также установлено, что растворимость в водной среде криогелей с отжигом составила 1.8 - 2% от массы исходного криогеля, что меньше в сравнении с образцами без отжига - 3%. На рисунке 2 приведены микрофотографии, отражающие морфологию криогелей ПВС без отжига и с отжигом. Были найдены отличия в более плотной структуре стенок сетки криогеля ПВС после отжига и уменьшении размера пор (около 3 мкм) по сравнению с начальным криогелем (размер пор 5 - 6 мкм).



(a)



(б)

Рис.2. Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии – поперечные сколы ( $\times 3500$ ) криогелей ПВС, полученных из горячих (85°С) растворов: а) без отжига, б) с отжигом при 35°С в течение двух часов с последующим выдерживанием при 23°С в течение 24 часа

Однако, это не повлияло на интенсивность диффузии наночастиц серебра из макропор образцов нанокompозитных криогелей ПВС после отжига, она практически не изменилась и составила 80 - 85% от возможного количества уже на третьи сутки с момента помещения образцов в воду.

### Заключение

Термообработка (35 – 40°С) криогелей ПВС, сформированных при быстром замораживании горячих исходных 8% растворов ПВС и последующим медленным оттаиванием замороженной системы, привела к изменению морфологии и увеличению термостабильности, упругости и устойчивости образцов криогелей в водной среде. Процесс отжига в приведенных условиях, по-видимому, при минимальном разрушении водородных связей, вызывает увеличение подвижности сегментов макромолекул и испарение части связанной воды (преимущественно в аморфной области сетки криогелей), а последующее выдерживание образцов при комнатной температуре способствует росту микрокристаллитов в узлах сетки криогеля ПВС [6]. Фактически, отжиг в оптимальных условиях способствует трансформации некоторой части аморфных узлов сетки криогелей в кристаллические, что объясняет появление высокотемпературных фракций на кривых ТМА. Диффузия в водную среду наночастиц серебра ( $d = 20-30$  нм) из макропор нанокompозитных криогелей ПВС с отжигом и без отжига различается мало и достигает 80-85% от возможного количества.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Афанасьеву Егору Сергеевичу за помощь в получении экспериментальных результатов при изучении реологии криогелей методом ТМА и интерпретации полученных данных.

### Список литературы

1. Hydrogels in Medicine and Pharmacy. V. 1. Fundamentals / Ed.by N.A. Peppas. New York: CRC Press, 2019.
2. Polymeric Cryogels Macroporous Gels with Remarkable Properties / Ed. by Oguz Okay. New York: Springer, 2014.
3. Некоторые тенденции криотропного гелеобразования полуразбавленных водных растворов поливинилового спирта с различной термической предысторией / Курская Е.А., Подорожко Е.А., Афанасьев Е.С., Кононова Е.Г., Аскадский А. А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. –2022. –Т. 64. –№ 1. –С. 121.
4. Stauffer Sh. R., Peppas N.A. Poly(vinyl alcohol) hydrogels prepared by freezing-thawing cyclic processing // Polymer. –1992. –V. 33. –№ 18. –P. 3932-3936.
5. Gonzalez J.S., Alvarez V.A. The effect of the annealing on the poly(vinyl alcohol) obtained by freezing-thawing // Thermochemica Acta. –2011. № 521. –P. 184-190.
6. Peppas N.A., Hansen P.J. Crystallization kinetics of poly(vinyl alcohol) // Journal of Applied Polymer Science. –1982. –V. 27. –P. 4787-4797.

УДК 678.742

Давидьянц Н.Г., Кравченко Т.П., Мжачих И.Е., Лукашов Н.И., Чалая Н.М.

## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

Давидьянц Никита Григорьевич – студент бакалавриата 4 курса кафедры технологии переработки пластмасс; nekit199dav@gmail.com.

Кравченко Татьяна Петровна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник., ведущий инженер кафедры технологии переработки пластмасс; kravchenkopolimer@gmail.com.

Мжачих Иван Евгеньевич – соискатель кафедры технологии переработки пластмасс;

Лукашов Николай Игоревич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс;

Чалая Наталья Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры технологии переработки пластмасс;

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

*Композиционные материалы на основе вторичного полистирола с добавками наполнителей в различных пропорциях получали методом смешивания в расплаве. Исследованы механические свойства смесей вторичного полистирола с органоглиной-монтмориллонитом и термоэластопластиками. Анализ полученных результатов показал, что ударная вязкость композиций повышается при сохранении прочности при растяжении, повышается термостойкость.*

*Ключевые слова: полистирол, стирол-этилен-бутилен-стирольный термоэластопласт, модификация, экструдирование, механические свойства.*

## DEVELOPMENT OF METHODS FOR IMPROVING THE PROPERTIES OF FILLED MATERIALS BASED ON RECYCLED POLYSTYRENE

Davidyants N.G., Kravchenko T.P., Mzhachikh I.E., Lukashov N.I., Chalaya N.M.

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

*Composite materials based on secondary polystyrene with additives of fillers in various proportions were obtained by mixing in a melt. The mechanical properties of mixtures of secondary polystyrene with organogline-montmorillonite and thermoplastics are investigated. The analysis of the obtained results showed that the impact strength of the compositions increases while maintaining the tensile strength, and the heat resistance increases.*

*Keywords: polystyrene, styrene-ethylene-butylene-styrene thermoelastoplastic, modification, extrusion, mechanical properties.*

### Введение

Полистирол (ПС) является одним из наиболее широко используемых термопластов в нескольких отраслях промышленности, таких как пищевая (упаковка и хранение), бытовая техника, автомобилестроение и пенопластовая промышленность. Высокая жесткость, прочность и прозрачность, нетоксичность, хорошая стойкость к растворению, превосходный блеск поверхности, хорошая технологичность, хорошая обрабатываемость, низкая стоимость - вот некоторые из благоприятных характеристик полистирола. Одним из основных недостатков полистирола является его хрупкость, что ограничивает возможности применения этого материала в инженерных целях, а также низкая температура тепловой деформации [1]. Одним из путей решения этой проблемы является внедрение глобул каучука в стекловидную матрицу термопласта для улучшения механических свойств композиции посредством модификации ее морфологии. Также известно влияние органо-модифицированной наноглины на механические свойства полистирола, что было предметом многих исследований. Органоглина может изменять механизм деформации и, следовательно, механические свойства

полистирола. Частицы органоглины могут выступать в качестве мест зарождения зародышей в полистироле [2].

Целью работы является разработка методов повышения свойств полистирола путем его наполнения органоглиной – монтмориллонитом (ММТ) и термоэластопластиками, в том числе стирол-этилен-бутилен-стирольным эластопластом с привитым малеиновым ангидридом (мСЭБС), который представляет собой фазу частиц каучука и может выступать в качестве упрочняющего агента в полимерной матрице. Он также может играть роль совместителя между полистирольной матрицей и органоглиной. В последнее время со стороны индустриальных и исследовательских сообществ проявляется значительный интерес к блок-сополимерам, обусловленный многообразием путей, благодаря которым блок-сополимеры улучшают инженерные свойства разрабатываемых композитов [3].

Отдельный сегмент современного рынка – рециклинг полистирола [4-5]. Многие компании в России и мире специализируются на покупке полистирольных отходов с дальнейшей переработкой и продажей или использованием вторичного полистирола. Как правило, для этого

применяется технология экструдирования очищенных отходов с последующим дроблением и получением вторичного гранулированного материала, пригодного для изготовления изделий [6].

### Экспериментальная часть

Композиции приготавливали следующим образом: вторичный ПС и модификаторы взвешивали на электронных весах с точностью до 0,1 г. После этого компоненты засыпали в емкость, где смесь перемешивали механическим способом типа «пьяная бочка». Приготовленную композицию засыпали в цилиндр двухшнекового экструдера модели TSH-25 фирмы «Nanjing Chuangbo Extrusion Equipment Co», Китай. Экструдирование материала на основе вторичного ПС производили при температуре 180-210 °С. Расплав из головки экструдера выходил в виде стренг (прутков), которые охлаждали в воде и гранулировали при помощи роторной ножевой дробилки.

Гранулы перерабатывали на литьевой машине KuASY 105/32-I с номинальным объемом впрыска 52 см<sup>3</sup>, диаметром шнека 36 мм, расстояние между колоннами 280 мм, временем запираания/раскрытия три секунды. Литьевая машина имеет четыре зоны обогрева, мощность электрообогрева составляет 3000 Вт. Литьевая машина питается от сети 380 В. В трех первых зонах литьевой машины поддерживалась

температура 175, 200 и 230 °С соответственно при времени компрессии десять секунд и времени охлаждения восемь секунд. В результате получали образцы в форме брусков длиной 50 мм, шириной 6 мм и высотой 4 мм с точностью до 0,3 мм и лопаток длиной 150 мм, шириной 10 мм и высотой 4 мм с точностью до 0,3 мм.

Определение показателя текучести расплава вторичного полистирола и композиций на его основе осуществляли на приборе ИИРТ-М при температуре 200 °С и нагрузке 5,0 кг с использованием капилляра длиной (8±0,025) и внутренним диаметром (2,095±0,005) мм. Определение технологических и эксплуатационных свойств полученных композиционных материалов проводилось по стандартным методикам согласно требованиям соответствующих ГОСТ. Исследования методом термогравиметрического анализа (ТГА) проводили на приборе Дериватограф-К (МОМ, Венгрия) при скорости нагревания 10 °С/мин на воздухе на образцах массой ~25 мг.

Одним из методов повышения деформационно-прочностных свойств вторичного ПС является использование СЭБС в качестве модификатора и наполнителя органоглины-монтмориллонита (ММТ). В таблице 1 представлены результаты показателя текучести расплава изученных композиций (ПТР).

Таблица 1. Значения показателей текучести расплава композиций

Композиция	ПС	ПС+5 мас.% СЭБС	ПС+5 мас.% мСЭБС	ПС+1 мас.% ММТ	ПС+1 мас.% ММТ+5 мас.% мСЭБС
ПТР, г/10 мин	3,6	4,1	4,7	4,3	4,5

Как видно из таблицы, совместное введение модификатора и наполнителя позволяет существенно увеличить текучесть композиции по сравнению с исходным вторичным полистиролом, что улучшает перерабатываемость вторичного полимера.

Одной из важных характеристик ПС ввиду его хрупкости является ударная вязкость. Результаты ее изменения для исследованных композиций представлены на рисунке 1 (диаграмма).

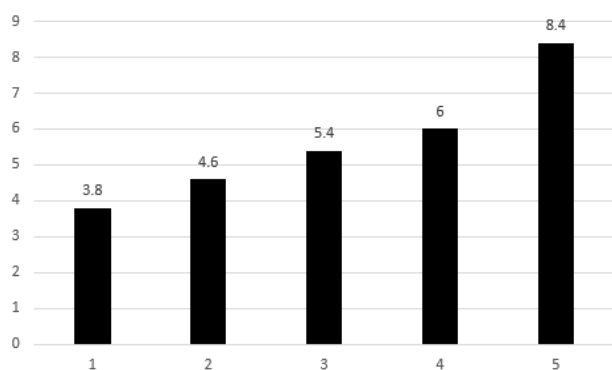


Рис. 1 Ударная вязкость с надрезом композиций: 1- ПС.; 2- ПС+1 мас.% ММТ; 3- ПС+5 мас.% СЭБС; 4- ПС+5 мас.% мСЭБС; 5- ПС+1 мас.% ММТ+5 мас.% мСЭБС

Как видно из рисунка 1, при добавлении всего 1 мас.% ММТ ударная вязкость в композиции возрастает почти в 1.5 раза по сравнению с вторичным ПС. Введение модификатора термоэластопласта приводит к еще большему увеличению данного показателя. Совместное введение нанонаполнителя и малеинизированного СЭБС позволило увеличить ударную прочность более чем в 2 раза. Можно предположить, что такие изменения связаны с морфологией эластомерной фазы мСЭБС: размер частиц эластомера уменьшается в присутствии органоглины ММТ в системах полимер-эластомер-органоглина. Повышение степени расслаивания частиц глины в модифицированной композиции приводит к улучшению дисперсности эластомерной фазы благодаря усилению «барьерного эффекта» частиц монтмориллонита, препятствующих слиянию частиц расплава эластомера при переработке, что приводит к увеличению ударных и эластичных свойств композиции.

На рисунке 2 (диаграмма) показано изменение прочностных показателей изученных композиций, из которого видно увеличение прочности при растяжении (МПа) при введении наполнителя и некоторое снижение прочности модифицированных композиций по сравнению с исходным полимером.

Также наблюдалось небольшое снижение относительного удлинения при разрыве (с 5,0 до 4,4%).

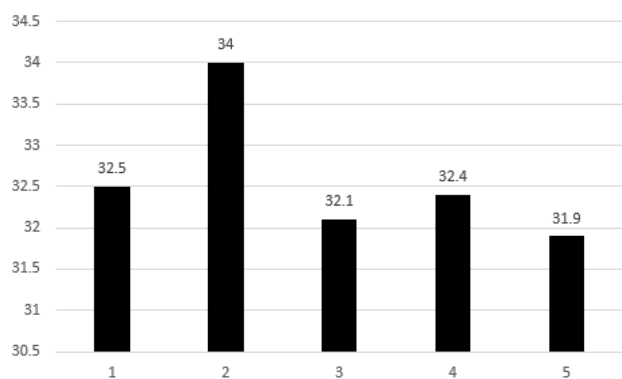


Рис. 2 Прочность при растяжении композиций: 1- ПС; 2-ПС+1 мас.% ММТ; 3-ПС+5 мас.% СЭБС; 4- ПС+5 мас.% мСЭБС; 5- ПС+1 мас.% ММТ+5 мас.% мСЭБС

Изучена термостойкость полученных композиций методом дифференциально-термического анализа (ТГА) (рис.3).

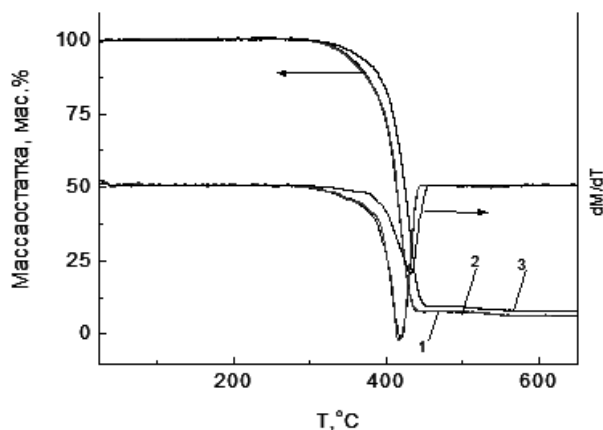


Рис.3. Кривые ТГА и ДТГ композиций: 1- ПС; 2- ПС+1% ММТ; 3- ПС+1% ММТ + 5% мСЭБС

Как видно из рисунка 3, основные процессы изменения массы протекают для образца с наполнителем и модификатором при более высоких температурах, что говорит о повышении термостойкости. Кривые ДТГ-скорость деградации

приблизительно одинакова для всех трех партий и наблюдается при температуре 410 °С.

### Заключение

Показана эффективность применения блок-сополимера стирол-этилен-бутилен-стирола в качестве модификатора ударопрочности для вторичного полистирола. Введение 5 мас.% мСЭБС во вторичный полимер приводит к значительному повышению ударной вязкости за счет хорошей смешиваемости вторичного полимера и термоэластопласта в расплавленном состоянии благодаря наличию стирольных мономеров в молекулярных цепях термоэластопласта, аналогичных молекулам полистирола. Совместное введение ММТ и мСЭБС в композицию на основе вторичного полистирола позволяет получить оптимальное соотношение прочности и ударной вязкости при достаточном сохранении величины удлинения при разрыве и повышении термостойкости.

### Список литературы

1. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Ударопрочные полимерные смеси на основе полистирола // Пластмассы. – 2013. – №10. – С. 27-37.
2. Arora Artee, Choudhary Veena, Sharma D. K. Effect of clay content and clay/surfactant on the mechanical, thermal and barrier properties of polystyrene/organoclay nanocomposites // J. Polym. Res. – 2011. – V.18. – №4. – P. 843-857.
3. Xiaoming S.A, Lei Z.B., Runzeng W.C., Xinggang C. D., Man A.E., Yi S.F. Study on Preparation and Properties of Polystyrene/styrene-ethylene/butylene-styrene Composites // Advanced Materials Research. – 2011. – Vols. 284-286. – P. 1886-1889.
4. Maharana T., Negi Y.S. Mohanty B. Recycling of Polystyrene Polymer // Plastics Technology and Engineering. – 2007. – № 46. – pp. 729–736.
5. Vilaplana, F. Ribes-Greus, A. Karlsson, S. Degradation of recycled high-impact polystyrene: Simulation by reprocessing and thermooxidation // Polym. Degrad. Stab. – 2006. – № 91. – P. 2163–2170.
6. Абрамов В.В., Чалая Н.М. Вторичная переработка полимерных отходов: анализ существующих методов // Полимерные материалы. – 2010. – №11. – С.25-29.

УДК 544.6

Дмитриева А.П., Медведев Ю.Ю., Медведева К.В., Кривошапкина Е.Ф., Клиноква А.А.

**ЭЛЕКТРОКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ИМИНОВ ДО АЛЬФА-АМИНОКИСЛОТ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

Дмитриева Анастасия Павловна – магистрант 2-го года обучения направления «Chemistry of Applied Materials» химико-биологического кластера; dmitrieva@scamt-itmo.ru.

Медведев Юрий Юрьевич – кандидат химических наук, научный сотрудник Международного научного центра «SCAMT», химико-биологического кластера; j2j3@yandex.ru.

Медведева Ксения научный – сотрудник Международного научного центра «SCAMT», химико-биологического кластера;

Кривошапкина Елена Федоровна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Международного научного центра SCAMT, химико-биологического кластера;

Клиноква Анна Андреевна – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Международного научного центра SCAMT, химико-биологического кластера;

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО, 191002 Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9.

*В статье изучено электрохимическое восстановление иминов в присутствии углекислого газа как метод синтеза альфа-аминокислот. Было изучено влияние природы катализатора, морфологии его поверхности и рабочих параметров на эффективность и селективность электрокарбоксилирования иминов. В частности, электрокарбоксилирование N-бензилиденанилина в апротонной среде проводили на 11 различных металлических поверхностях: Ag, Au, Cu, Fe, GC, Ni, Pd, Pt, Sn, Ti и Zn.*

*Ключевые слова: электрокарбоксилирование, электрокатализаторы, наноматериалы, диоксид углерода, аминокислоты.*

**ELECTROCARBOXYLATION OF IMINES TO  $\alpha$ -AMINO ACIDS ON VARIOUS METAL SURFACES**

Dmitrieva A.P., Medvedev J.J., Medvedeva K.V., Krivoshapkina E.F., Klinkova A.A.

University ITMO, Saint Petersburg, Russian Federation

*The article studies the electrochemical reduction of imines in the presence of carbon dioxide as a method for the synthesis of alpha-amino acids. Namely, the effect of the nature of the catalyst, its surface morphology, and operating parameters on the efficiency and selectivity of imine electrocarboxylation was studied. In particular, the electrocarboxylation of N-benzylideneaniline in an aprotic medium was carried out on 11 different metal surfaces: Ag, Au, Cu, Fe, GC, Ni, Pd, Pt, Sn, Ti and Zn.*

*Key words: electrocarboxylation, electrocatalysts, nanomaterials, carbon dioxide, amino acids*

**Введение**

$\alpha$ -Аминокислоты ( $\alpha$ -АК) представляют собой важнейший класс природных химических веществ с уникальной биологической активностью.  $\alpha$ -АК имеют первостепенное значение в живых организмах, поскольку они играют главную роль в процессе синтеза пептидов. Также  $\alpha$ -АК являются реагентами в промышленном фармацевтическом синтезе [1,2]. В связи с разнообразием приложений большое внимание уделяется разработке новых подходов к синтезу  $\alpha$ -АК.

На сегодняшний день в литературе сообщается о нескольких стратегиях синтеза  $\alpha$ -АК [3], однако, описанные методы обычно сопровождаются применением высокотоксичных цианидов (KCN), сильных кислот и альдегидов. Электрокаталитические методы привлекательны как более экологичные альтернативы классическим подходам. Электрохимический способ синтеза  $\alpha$ -АК представляет электрокарбоксилирование иминов (далее ЭК) с образованием целевых карбоновых кислот. В нескольких исследованиях сообщается об ЭК иминов до  $\alpha$ -АК и дается некоторое представление о механизме. Несмотря на то, что в качестве электродных материалов для ЭК были исследованы различные металлы, существует дефицит

систематических исследований активности материалов и металлических наночастиц по отношению к ЭК иминов. Кроме того, на сегодняшний день малоизучен вклад в целевой процесс конкурирующей реакции восстановления диоксида углерода.

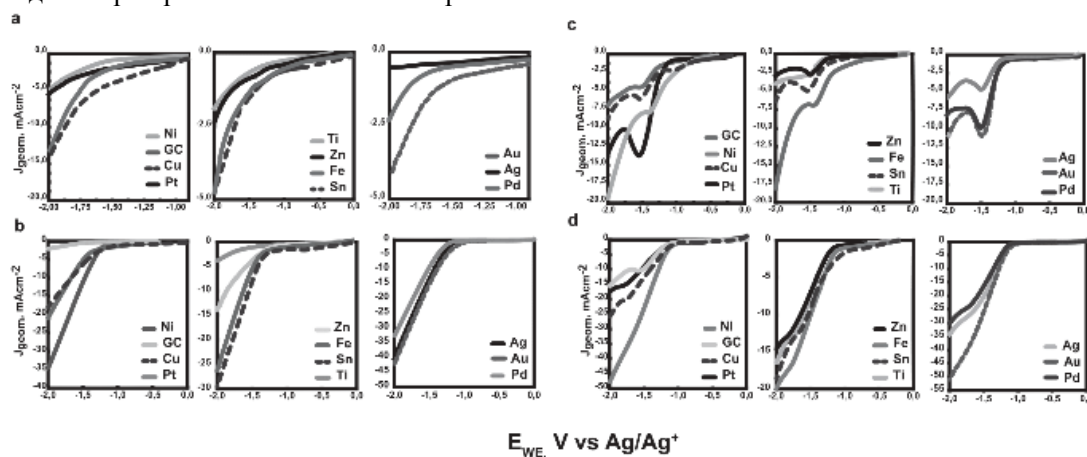
**Экспериментальная часть**

В данной работе было изучено электрохимическое восстановление иминов в присутствии углекислого газа как метод синтеза альфа-аминокислот. А, именно, было изучено влияние природы катализатора, морфологии его поверхности и рабочих параметров на эффективность и селективность электрокарбоксилирования (далее ЭК) N-бензилиденанилина в апротонной среде на 11 различных поликристаллических металлических поверхностях (Ag, Au, Cu, Fe, GC, Ni, Pd, Pt, Sn, Ti и Zn) и наномодифицированных Pd электродах. Электрохимические эксперименты осуществлялись с использованием потенциостата Biologic SP-300 в трехэлектродной электрохимической ячейке разделенного типа с анионообменной мембраной Fumasep FAB-PK-130 (FuelCellStore). В качестве противоелектрода использовался углеродный стержень, электрода сравнения - серебряная проволока (Ag/Ag<sup>+</sup> QRE). 10 металлов были исследованы как

катодные материалы в данном исследовании: Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ni, Ti, Zn, Fe и Sn. Раствор 0,1 М TEABF<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN (12 мл) использовали в качестве электролита в цикловольтамперометрических (далее CV) экспериментах, а 0,1 М ТВАВr в CH<sub>3</sub>CN (12 мл) использовался в качестве электролита в потенциостатических экспериментах. Перед каждым экспериментом катодит насыщался Ag или CO<sub>2</sub> путем непрерывного барботирования газа со скоростью 20 мл/мин в течение 15-20 мин. Все реакции останавливались после прохождения заряда 1F моль<sup>-1</sup>. Качественный и количественный анализ продуктов реакции проводился методами газовой хроматографии (ГХ) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Состав газа в свободном пространстве ячейки анализировали

методом непрерывной газовой хроматографии каждые 20 мин до завершения реакции. Жидкие продукты анализировали с помощью <sup>1</sup>H ЯМР (Bruker 300 МГц) реакционных смесей в сочетании с внутренним стандартом (ДМСО) и сравнивали с ранее опубликованными данными ЯМР.

Для понимания электрохимического превращения иминов первым этапом исследований была проведена CV. Как правило, ЭК посредством активации веществ требует меньших энергозатрат, чем ЭК посредством активации CO<sub>2</sub> [4], поэтому первоначально было решено определить потенциальное окно, в котором активация CO<sub>2</sub> не происходит (рис. 1, а, б).



$E_{WE}, V \text{ vs } Ag/Ag^+$

Рис. 1. Катодные развертки CV электровосстановления N-бензилиденанилина. Все вольтамперограммы записывали при скорости развертки 100 мВ с<sup>-1</sup> на различных объемных металлических катодах (рабочая площадь ~0,2 см<sup>2</sup>): а) насыщенном Ag, б) CO<sub>2</sub>-насыщенном растворе 0,1 М TEABF<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN, в) Ag-насыщенном, д) CO<sub>2</sub>-насыщенном растворе 0,1 М TEABF<sub>4</sub> в CH<sub>3</sub>CN с добавлением 25 мМ N-бензилиденанилина

Потенциалы начала реакции электровосстановления CO<sub>2</sub> находились в диапазоне от -1,4 В до -1,9 В, и для всех металлов не наблюдалось никаких пиков. Ag, Au и Pt показали наименьшие отрицательные начальные потенциалы (от -1,4 до -1,5 В), за ними следуют Cu, Sn, Zn и Pd (от -1,5 до -1,7 В). Ni, Pb, Fe, Ti и Al показали самые высокие энергетические потребности для прямого CO<sub>2</sub>RR (E < -1,7 В). Существенная разница в значениях плотности тока CO<sub>2</sub>RR наблюдалась для всех металлов в соответствии с одной и той же тенденцией (рис. 1б). Электроды Ti и GC не проявляли заметной активности CO<sub>2</sub>RR в исследованном диапазоне потенциалов. Все металлы продемонстрировали активность CO<sub>2</sub>RR от очень низкой до нулевой при E > -1,5 В, что делает эти потенциалы оптимальными для эффективного проведения реакции ЭК посредством активации имиона с незначительным вкладом конкурирующего CO<sub>2</sub>RR. Начальные потенциалы восстановления имиона сильно зависели от природы металла и составляли от -1,10 В до -1,37 В. Самые низкие потенциалы наблюдались для электрода из стеклоглерида (-1,1 В vs Ag/Ag<sup>+</sup>), Ti и Zn (-1,25 В), далее, для металлов группы 11 (Cu, Ag, Au) и Fe (-1,30 В) и группы 10 (Pd, Pt) (-1,35 В). Самый высокий потенциал начала реакции наблюдался Ni и Sn (-1,37 В). За исключением Ti, все металлические электроды показали два пика восстановления имиона

(рис. 1с), которые соответствуют двум основным восстановительным процессам: образование анион-радикала и последующее восстановление анион-радикала до аниона. ЭК может протекать либо путем активации имиона, либо путем активации CO<sub>2</sub> с получением α-аминокислоты. Для выяснения влияния присутствия CO<sub>2</sub> на ЭК была проведена серия CV-экспериментов по восстановлению имиона (рис. 1с и 1д) в Ag- и CO<sub>2</sub>-насыщенном электролите (0,1 М TEABF<sub>4</sub>). Таким образом, на основании наших экспериментальных данных при E < -1,5 В самые высокие скорости ЭК за счет активации CO<sub>2</sub> ожидаются для Ag, Cu и Pd, за которыми следуют Ni, Pt и Fe.

Помимо CV, был проведен потенциостатический электролиз N-бензилиденанилина в присутствии CO<sub>2</sub>. Все реакции проводили при исходной концентрации имиона 25 мМ с использованием различных металлов и стеклоглерида в качестве катодов. Потенциалы для проведения потенциостатического электролиза выбирались по положению первого пика катодной развертки CV. Основными продуктами реакции ЭК N-бензилиденанилина являются N-бензиламинин, соль α-аминокислоты ТВА-фениламинобензолацетат и чистая α-(фениламино)бензолуксусная кислота. В результате ЭК иминов поверхности Ag, Zn, Fe, Ti и Cu сопровождаются наиболее эффективным образованием

$\alpha$ -АК (>90% селективность); Ni, Pt, Pd показали среднюю селективность (70-80 %); Sn, Au, и GC (стеклоуглерод) показали худшую селективность во всей серии <65%.

Для понимания влияния морфологии поверхности катализатора в рамках данного проекта были синтезированы Pd наноматериалы двух форм поверхности (кубические и разветвленной звездчатой формы). Активность наночастиц была определена в

условиях, аналогичных условиям ранее примененных для поликристаллического Pd. Реакции ЭК на Pd материалах сопровождались повышением выхода целевых продуктов в сравнении с поликристаллическим Pd (фольгой). Наибольшую плотность тока при каждом потенциале демонстрировали разветвленные звездчатые наночастицы Pd. Результаты исследований приведены на рисунке 2.

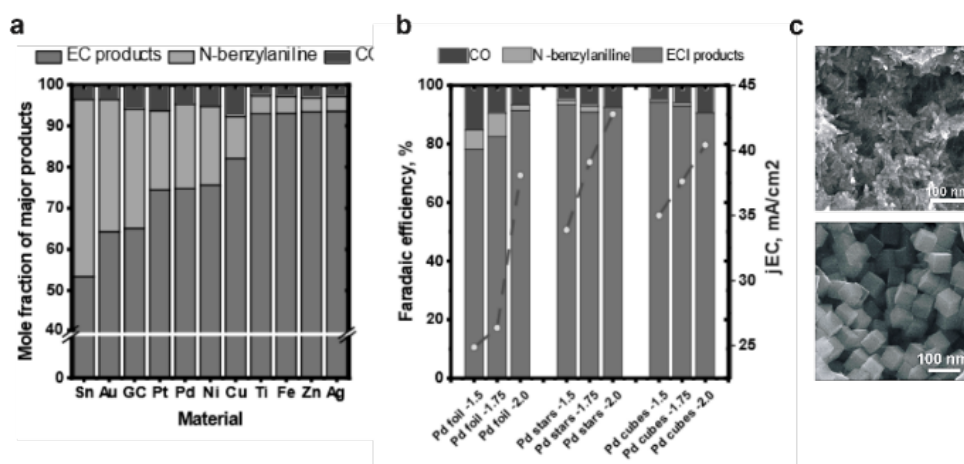


Рис. 2. Результаты исследования: а) распределение основных продуктов реакции ЭК; б) фарадеевские эффективности образования продуктов ЭК имина на поверхности палладиевых катализаторов; в) СЭМ-изображения наноструктурированных разветвленных звездообразных (верхнее изображение) и кубических (нижнее изображение) Pd электродных материалов соответственно

Все изученные наноматериалы показали высокую стабильность при электролизе. В отличие от Pd фольги наноматериалы демонстрируют стабильную эффективность, начиная от сравнительно низкого приложенного потенциала (-1,5 В) до высокого (-2 В). Эффективность же образования продуктов ЭК растет только с увеличением потенциала. Данный аспект означает, что для проведения реакции с использованием наноматериалов требуется значительно меньше энергетических затрат, что делает наноматериалы многообещающими кандидатами в качестве электрокатализаторов в перспективе масштабирования процесса.

### Заключение

Проведено детальное исследование ЭК иминов на различных металлических электродах в ацетонитриле методом циклической вольтамперометрии. В работе был проверен широкий спектр электродов, чтобы выяснить влияние природы материала катода на эффективность реакции ЭК посредством метода ЯМР образцов. В результате ЭК иминов на поверхностях Ag, Zn, Fe, Ti и Cu сопровождается наиболее эффективным образованием  $\alpha$ -аминокислоты (>90% селективность); Cu, Ni, Pt, Pd показали среднюю селективность (70-80%); Sn, Au, и GC (стеклоуглерод) показали худшую селективность во всей серии <65%. В то же время, самые высокие плотности тока наблюдались на серебре, платине и палладии. Кроме того, были синтезированы и электрохимически исследованы Pd нанокатализаторы различной формы (кубы и разветвленные звездообразные наночастицы). Реакции ЭК на Pd наноматериалах сопровождались повышением выхода целевых продуктов в сравнении с

поликристаллическим Pd (фольгой). Наибольшую плотность тока при каждом потенциале демонстрировали разветвленные звездчатые наночастицы Pd. Все изученные наноматериалы показали высокую стабильность при электролизе. На основании обширных экспериментальных результатов был предложен подробный механизм образования  $\alpha$ -АК на поверхности металлических электродов.

Работа выполнена при грантовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-10165). Исследования с использованием метода ЯМР-спектроскопии проведены в Инжиниринговом центре СПбТИ(ТУ). Личная благодарность за помощь в проведении ЯМР-анализа образцов Кривчуну Максиму Николаевичу.

### Список литературы

- Li C. H. et al. Electrogenated-bases promoted electrochemical synthesis of N-bromoamino acids from imines and carbon dioxide //Tetrahedron. –2014. –V. 70. – №. 10. –P. 1855-1860.
- Fan X. et al. Visible light-promoted CO<sub>2</sub> fixation with imines to synthesize diaryl  $\alpha$ -amino acids //Nature communications. –2018. –V. 9. –№. 1. –P. 1-8.
- He G. et al. Syntheses and transformations of  $\alpha$ -amino acids via palladium-catalyzed auxiliary-directed sp<sup>3</sup> C–H functionalization //Accounts of Chemical Research. – 2016. –V. 49. –№. 4. –P. 635-645.
- Medvedev J. J. et al. Relative activity of metal cathodes towards electroorganic coupling of CO<sub>2</sub> with benzylic halides //Electrochimica Acta. –2021. –V. 387. –P. 138528.

УДК 544.6

Елхимов М.А., Петров М.М.

**ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПРОТОЧНЫХ РЕДОКС-БАТАРЕЙ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ: ЭКСТРАКЦИЯ И ОЦЕНКА ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТИ**

Елхимов Михаил Алексеевич – магистрант 2-го года обучения научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока», [chipofamber@gmail.com](mailto:chipofamber@gmail.com).

Петров Михаил Михайлович – кандидат физико-математических наук, заведующий научно-образовательной лабораторией «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

*В статье рассмотрены различные модели проточных редокс-батарей, используемые электролиты и варианты получения их из возобновляемого растительного сырья.*

*Ключевые слова: аналитическая химия, ализарин, окислительно-восстановительные реакции проточные батареи, экстракция, электрохимия, электроактивность.*

**ORGANIC ELECTROLYTES FOR REDOX FLOW BATTERIES FROM PLANT MATERIAL: EXTRACTION AND ELECTROACTIVITY ANALYSIS**

Elkhimov M.A., Petrov M.M.

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

*The article discusses various models of redox fuel cells, their electrolytes and ways to acquire said electrolytes from renewable plant material.*

*Key words: analytical chemistry, alizarin, extraction, electrochemistry, electroactivity, redox flow battery.*

**Введение**

Проточная редокс-батарея (ПРБ) – устройство, используемое для хранения энергии в виде химических связей, с использованием жидких электролитов. Их обобщённая структура состоит из мембранно-электродного блока (МЭБ), в котором протекают редокс-реакции из двух емкостей с электролитом – катодитом и анолитом, подающимися в катодную и анодную полую ячейку МЭБ, соответственно (рис.1).

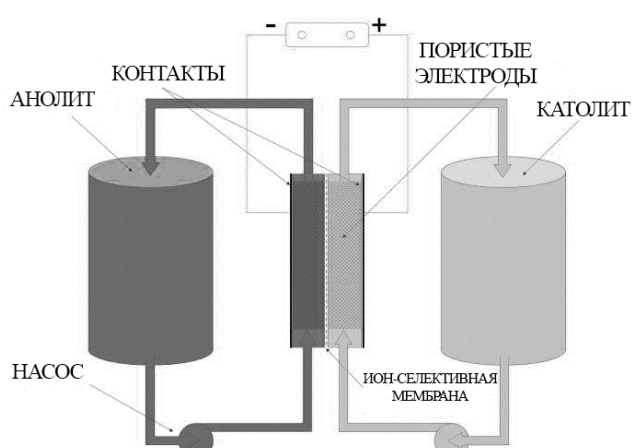


Рис. 1. Схематическое изображение проточной батареи

Проточные батареи обладают способностью независимо варьировать мощность и ёмкость ячейки. Эта особенность позволяет им быть одним из главных кандидатов для создания эффективных и выгодных электрохимических накопителей энергии, особенно большого масштаба. Внедрение подобных аккумуляторов особенно актуально в контексте повсеместной интеграции в электросети источников возобновляемой энергии. На текущий момент

технологии проточных редокс-батарей до сих пор находятся в стадии бурного развития, и новые исследования публикуются со всё более высокими показателями эффективности и мощности [1].

На сегодняшний день в качестве электролитов для ПРБ используется множество различных составов, как органических, так и неорганических [2]. Ниже приведены некоторые из редокс-пар, наиболее часто встречаемые в литературе:

- $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
- $\text{Br}^0/\text{Br}^-$
- $\text{TiOH}^{3+}/\text{Ti}^{3+}$
- $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$
- $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+; \text{V}^{+2}/\text{V}^{+3}$
- AQDSH<sub>2</sub>/AQDS
- ARSH<sub>2</sub>/ARS

В данной работе будет рассмотрено получение органических электролитов на основе производных антрахинона, как в последних двух пунктах списка выше. Уже известно множество различных сульфопроизводных антрахинона и его гомологов [3]. Однако, все эти соединения получены синтетическим путём из продуктов нефтепереработки и простых углеводородов. Целью данной работы является демонстрация возможности использования «зелёного» подхода для получения электроактивных компонентов электролитов.

**Экспериментальная часть**

Целевыми компонентами в процессе работы стали растворимые производные антрахинона, играющие важную роль в цепи переноса электронов в растениях: руберитиновая кислота, примеврозид люцидина, антрагаллол-3-рутинозид и т.д. (рис.2).



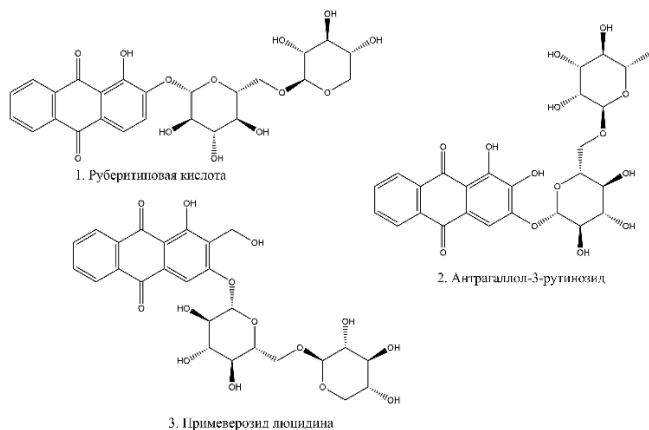


Рис. 2. Химическая структура гликозидов антрахинона, содержащиеся в коре *R. Frangula*

Электроактивные свойства производного одного из таких веществ – красителя Ализарин Красный S (ARS)

хорошо известны, он является 3-сульфоновой кислотой ализарина [4].

В качестве исходного сырья было взято 7.5 грамм высушенной и измельченной коры *Rhamnus Frangula* (Крушина ломкая) [5]. Порошок коры подвергался экстракции в дистиллированной воде при  $t=30^{\circ}\text{C}$  на протяжении 8 часов. После этого смесь была отфильтрована на фильтре с диаметром пор 0.1 мкм. Из полученного раствора гликозидов красного цвета затем было отобрано 2 мл для анализа в трёхэлектродной ячейке с фоновым раствором 0.1M NaCl. В качестве рабочего электрода использовался стеклоглерод (диск, диаметр 3 мм), сравнения – Ag/AgCl (3.5M KCL), противозлектрод – платина. Полученные циклические вольтамперограммы (ЦВА) показаны на рисунке 3.

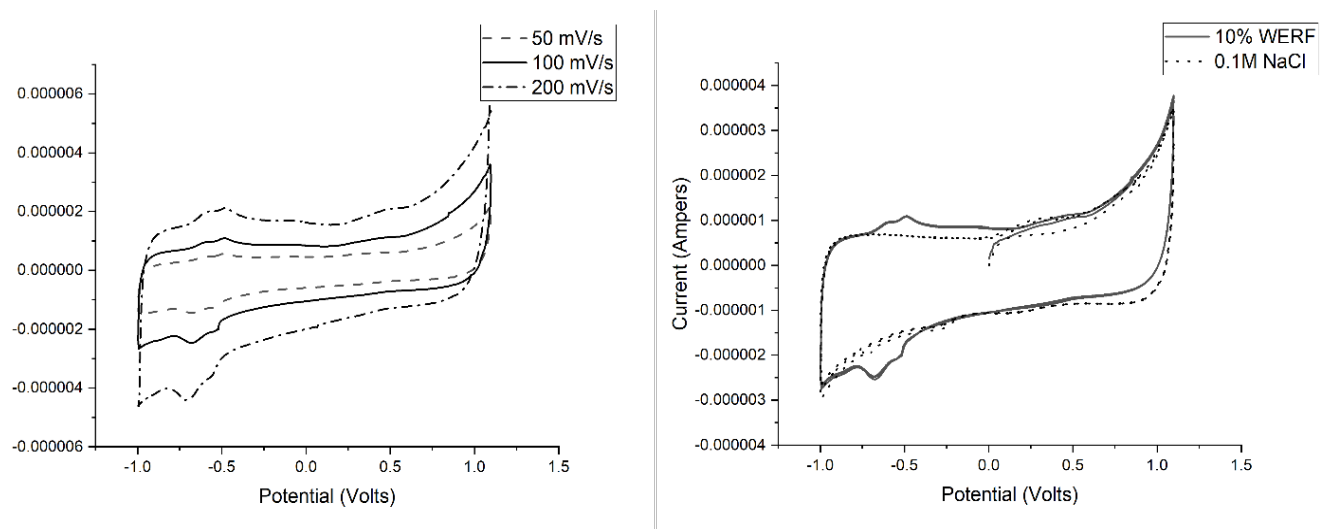


Рис. 3. ЦВА водного экстракта *R. Frangula* (WERF). Сопутствующий электролит - 0.1M NaCl (100 мВ/с в сравнении)

На графике ЦВА видны две пары квазиобратимых редокс-пиков в анодной области (потенциал полуволны около -0.6 и -0.65 В). В пересчёте на шкалу стандартного водородного электрода (СВЭ) это соответствует -0.4 - -0.45 В. Для сравнения стандартный потенциал редокс пары AQDS/AQDSH<sub>2</sub> составляет -0.22 В. Поэтому с точки зрения напряжения ячейки использование водного экстракта *R. Frangula* в качестве неолита ПРБ выглядит даже более выгодным (при выполнении других необходимых условий – высокой растворимости электроактивного компонента, хорошей кинетики протекающих редокс-реакций и редокс-стабильности).

Дополнительно были проведены измерения методом квадратно-волновой вольтамперометрии (КВВ). Их результаты показаны на рисунке 4 и дополнительно подтверждают наличие в полученном экстракте как минимум двух редокс-пар.

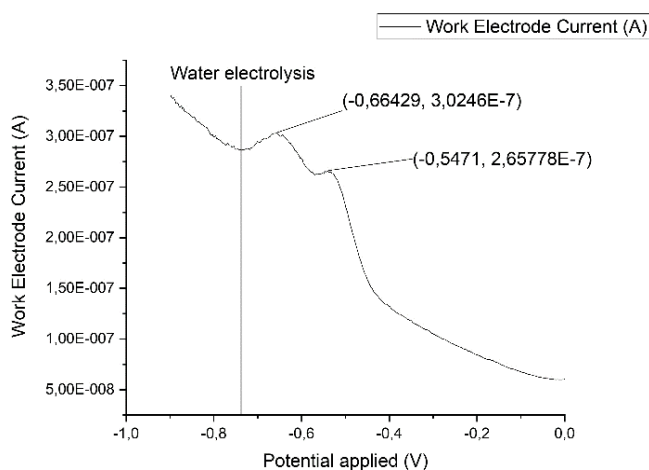


Рис. 4. Результаты КВВ для водного экстракта *R. Frangula*. Сопутствующий электролит - 0.1M NaCl. Частота – 5 Гц, Шаг по потенциалу – 2.5 мВ, Амплитуда – 5 мВ.

**Заключение**

Полученные данные дают основания полагать, что *R. Frangula* и родственные растения могут служить возобновляемыми источниками электроактивных компонентов безопасного электролита для органических ПРБ. Были выделены таким образом гликозиды антрахинонов (рис.5).

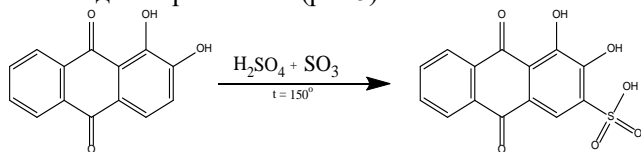


Рис. 5. Сульфирование Ализарина в олеуме для получения ARS

В работе показано, что полученные вещества можно гидролизовать и затем сульфировать в олеуме для получения соединений с повышенной растворимостью и/или кинетикой протекающих редокс-реакций.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00290.

**Список литературы**

1. Eduardo Sánchez-Díez et al. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage // Journal of Power Sources. –2021. –V.481. –P. 228804.
2. Feng P., Wang Q. Redox Species of Redox Flow Batteries: A Review // Molecules. –2015. –V. 20. –№ 11. – P. 20499-20517.
3. Gerhardt M. et al. Anthraquinone Derivatives in Aqueous Flow Batteries // Advanced Energy Materials. – 2016. –P.7.
4. Khor Ai M., Mohd R., Feng C.K., Leung, P.K. Electrochemical Studies on Alizarin Red S as Negolyte for Redox Flow Battery: a Preliminary Study // International Journal of Engineering and Technology. –2018. –V.7. – P.375-377.
5. Renato G., Expedito S., Noboru H., Celso N., Marcos B., Wilker C. An optimized protocol for anthraquinones isolation from *Rhamnus frangula* L. // Natural Product Research. –2017. –V.32. –P. 1-4.

УДК 621.793, 667.6

Журавлев П.А., Силаева А.А., Булимова И.А.

**ВЛИЯНИЕ НИТЕВИДНОГО ОКСИДА ЦИНКА НА СТОЙКОСТЬ К ЭРОЗИОННОМУ ИЗНОСУ И ТЕРМОСТОЙКОСТЬ ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ**

Журавлев Павел Андреевич – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; Xomanu@mail.ru.

Силаева Анна Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; Silaeva.a.a@muctr.ru; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Булимова Ирина Александровна – ведущий инженер лаборатории ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина, 24903, Обнинск, Киевское шоссе, 15.

*В работе приведены результаты исследования влияния армирующего наполнителя нитевидного оксида цинка на стойкость к эрозионному износу и стойкость к повышенным температурам эмалей для защиты керамических поверхностей в изделиях авиационного и аэрокосмического назначения.*

*Ключевые слова: лакокрасочные покрытия, нитевидный оксид цинка, износостойкость.*

**EFFECT OF FILAMENTARY ZINC OXIDE ON THE EROSION RESISTANCE AND THERMORESISTANCE OF COATING**

Zhuravlev P.A.<sup>1</sup>, Silaeva A.A.<sup>1</sup>, Bulimova I.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

<sup>2</sup> JSC ORPE «Technologiya» named after A.G. Romashin, Obninsk, Russian Federation

*In this work, results of studies of the filler filamentous zinc oxide for erosion resistance and resistance to high temperatures of top coatings for prevention of ceramic surfaces for aviation and aerospace crafts are shown.*

*Keywords: paint coatings, filamentous zinc oxide, wear-resistance.*

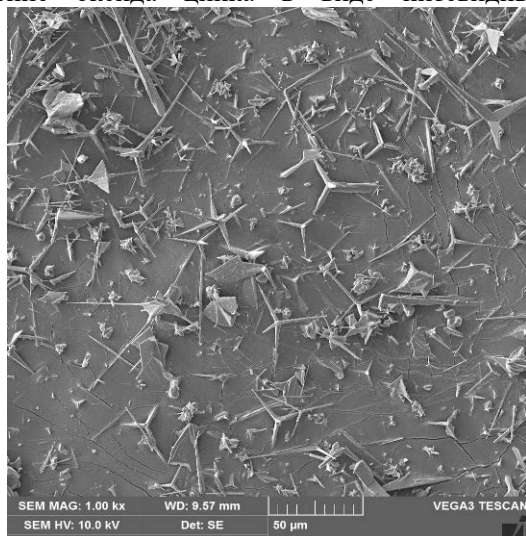
**Введение**

Для обеспечения длительного срока службы изделий, поверхности которых подвержены регулярному механическому разрушению под действием пылевоздушных мелкодисперсных атмосфер, применяют покрытия с повышенной стойкостью к эрозионному износу [1,2]. Особенно остро стоит проблема обеспечения высоких механических характеристик для покрытий, эксплуатирующихся при повышенных температурах в интервале от 150 до 400 °С [3,4]. Известно, что применение оксида цинка в виде нитевидных

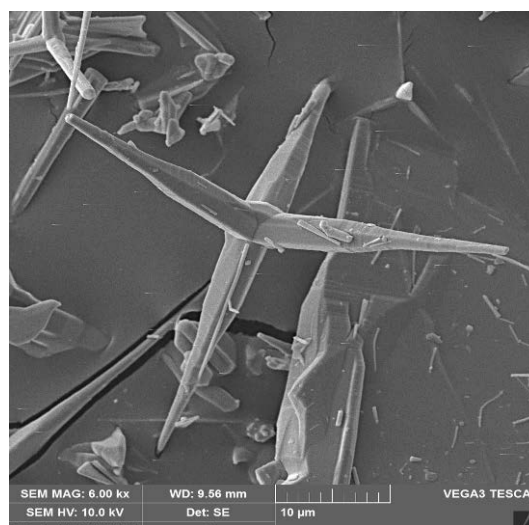
кристаллов повышает эксплуатационные свойства композиционных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий [5].

**Экспериментальная часть**

За основу при получении композиций для исследований была взята кремнийорганическая эмаль, обладающая термостойкостью до 400 °С. В эмаль вводили различное количество нитевидного оксида цинка (2,4; 4 мас.%) с размерами кристаллов 10 до 50 мкм в диаметре (рис.1).



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура нитевидных кристаллов оксида цинка: а)  $\times 4000$ ; б)  $\times 10000$

Исследования микроструктуры армирующего наполнителя проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU с системой энергодисперсионного микроанализа ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе безазотного энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDARD в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от  $\times 200$  до  $\times 20000$ .

Введение нитевидного ZnO проводили на лабораторном диспергаторе с перемешивающим устройством типа «фреза» при скорости вращения вала до 1500 об/мин. Полученные композиции наносили методом пневматического распыления на образцы из кварцевой керамики.

Испытания проводились при скорости движения пыли 83,5 м/с и угле соударения  $90^\circ$ . При 5 циклах «взлет-посадка» расходуется 14,5 г песка на установку, представляющей собой камеру с турбиной, расположенную в горизонтальной

плоскости на концах лопасти которой в рамках закреплены образцы. Перед началом работы с помощью вакуумного насоса в установке создается вакуум, после чего подается воздух под давлением, и турбина раскручивается. После того как тахометр фиксирует, что заданное количество оборотов достигнуто, открывается дозатор с песком и в камеру подается песок. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

По результатам испытания видно, что лучше всего себя показала композиция, где был добавлен нитевидный оксид цинка в количестве 2,4 мас. % – снижение износа по толщине покрытия значительно по сравнению с композицией без добавок, также наблюдается и снижение массы уноса покрытия. Снижение механических характеристик при увеличении концентрации наполнителя закономерно увеличению напряжений в покрытиях при превышении максимальных концентраций наполнителей в системе.

Таблица 1. Результаты испытаний на стойкость покрытий к газообразному износу

Содержание нитевидного ZnO в композиции, %	Толщина ЛКП, мкм, средняя	Изменение толщины ЛКП при износе, %	Изменение массы образца, $\% \times 10^3$ .	Кол-во циклов «взлет-посадка»
0	65,0	50,0	1,56	5
		75,4	2,47	10
		150,4	3,87	15
2,4		5,37	0,98	5
		11,96	2,26	10
		70,49	3,57	15
4		51,44	1,47	5
		77,80	2,51	10
		154,61	4,77	15

Для выявления зависимости влияния концентрации нитевидного оксида цинка на стойкость покрытия к воздействию повышенных температур был проведен термогравиметрический анализ свободных пленок исследуемых композиций (рис. 3-5).

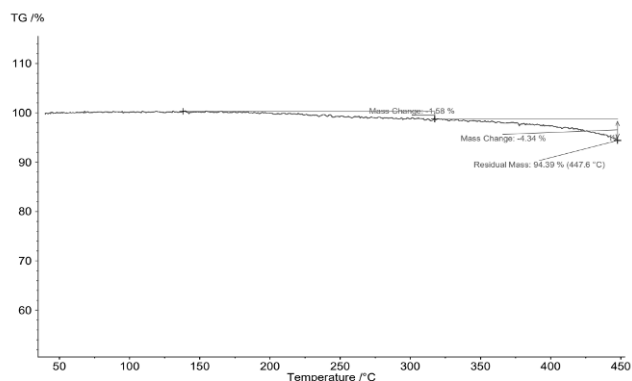


Рис. 3. ТГА кривая для кремнийорганической эмали без ZnO

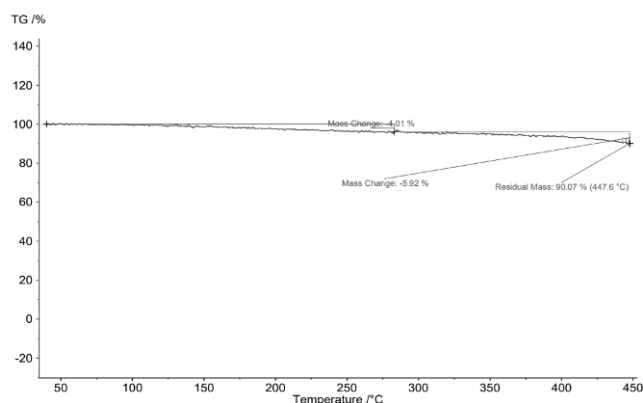


Рис. 4. ТГА кривая для композиции с 2,4% масс. ZnO

Термогравиметрический анализ пленок производился на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в температурном диапазоне 40-450 градусов по Цельсию со скоростью нагрева 10 К/мин. в динамической инертной атмосфере.

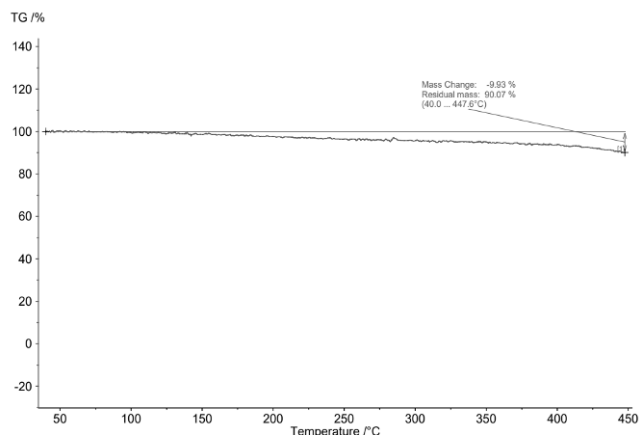


Рис. 5. ТГА кривая для композиции с 4% масс. ZnO

На кривых ТГА видно, что введение нитевидного оксида цинка влияет на изменение массы образцов при нагревании до температуры 450°C, потери увеличиваются с 4,34% до 9,93% в сравнении с композицией без ZnO. Можно предположить, что частицы оксида цинка выполняют роль катализатора процесса деструкции полимерной матрицы эмали.

#### Заключение

Таким образом, нитевидные кристаллы оксида цинка, имеющие пространственно развитую форму осей тетраэдра, оказывают положительное влияние на механические свойства наполненных покрытий, так как способствуют образованию менее напряженной, упрочненной структуры покрытия, но

при введении в полимерные системы необходимо учитывать их влияние на возможную интенсификацию процессов деструкции при применении в термостойких материалах.

*Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований заведующему лабораторией кафедры ХТП РХТУ им. Д.И. Менделеева Коленченко А.А., а также инженеру лаборатории ОНПП "Технология" А.Г. Ромашина Бельскому П.А.*

#### Список литературы

1. Кондрашов Э.К., Найденов Н.Д. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия авиационного назначения. Часть 1. Эрозионностойкие лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных и полиуретановых пленкообразователей (обзор литературы) [Электронный ресурс] // Труды ВИАМ, электрон. науч.-технич. журн.: сайт – URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 7.07.2021).
2. Патент US № 8096508, 17.01.12.
3. Патент РФ №2522552, 20.07.14.
5. Кузнецова В.А., Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Кузнецов Г.В. О влиянии формы частиц оксида цинка на эксплуатационные свойства полимерных покрытий // Материаловедение. – 2012. – №12. – С. 12-14.

УДК 544.6

Задёр П.А., Конев Д.В., Воротынцев М.А.

**РАСЧЁТ РАВНОВЕСНОГО И КВАЗИ-РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОР-СОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ С РАЗЛИЧНЫМИ СТЕПЕНЯМИ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕДОКС ПОТЕНЦИАЛА И pH РАСТВОРА**

Задёр Павел Александрович – аспирант 1-го года обучения, младший научный сотрудник лаборатории проточных редокс-батарей и электроактивных материалов; paul.zadyor@gmail.com.

ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина» РАН,

Россия, Москва, 119071, Ленинский пр-т., дом 31, к.4.

Конев Дмитрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах;

ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН,

Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, проспект академика Семенова, дом 1.

Воротынцев Михаил Алексеевич – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией проточных редокс-батарей и электроактивных материалов ИФХЭ РАН;

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

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

*В статье произведён термодинамический расчет равновесного и квазиравновесных составов водных растворов хлорсодержащих веществ с различными степенями окисления атомов хлора в зависимости от редокс-потенциала и pH раствора. Анализ состава раствора выполнен для пяти предельных вариантов редокс-превращений внутри системы.*

*Ключевые слова: окисление хлорид-аниона, диаграмма Пурбе, химические источники тока.*

**CALCULATION OF EQUILIBRIUM OR QUASI-EQUILIBRIUM COMPOSITION OF AQUEOUS SOLUTION OF CHLORINE-CONTAINING SPECIES OF VARIOUS OXIDATION DEGREES DEPENDING ON ITS REDOX POTENTIAL AND pH**

P.A. Zader<sup>1</sup>, D.V. Konev<sup>1,2</sup>, M.A. Vorotyntsev<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*The article discusses thermodynamic calculation of the equilibrium and quasi-equilibrium compositions of aqueous solutions of Cl-containing compounds of its various oxidation states as a function of redox potential and pH of solution. Such analysis has been performed for five limiting variants of redox-transformations inside the system.*

*Key words: chloride oxidation, Pourbaix diagram, chemical power source.*

**Введение**

За последние 10 лет значительно возрос интерес к созданию химических источников тока (ХИТ), основанных на использовании в качестве реагента соединений, способных принимать несколько электронов. Хлорат анионы кажутся перспективными соединениями для решения такой задачи, однако, необходима информации о возможных механизмах их восстановления.

**Расчётная часть**

В расчётах рассматривались хлорсодержащие соединения со степенями окисления атома хлора от -1 до +7 ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $\text{Cl}_2$  в растворённой и газовой формах,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  в растворённой и газовой формах,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), активности/концентрации которых в состоянии полного термодинамического равновесия связаны соответствующими уравнениями Нернста или условиями равновесия (Таблица 1).

Следует подчеркнуть, что скорости большинства таких электрохимических процессов (особенно это касается процессов, содержащих

соединения атомов хлора с положительной степенью окисления, в которых происходит перенос нескольких электронов) очень малы, поэтому равновесие между соответствующими Cl-содержащими соединениями достигается через цепочку химических реакций, включающих соединения промежуточных степеней окисления, что, однако, приводит к тем же равновесным отношениям для концентраций.

Работа посвящена расчётам равновесных и квазиравновесных составов растворов указанных хлорсодержащих веществ в зависимости от редокс-потенциала,  $E$ , и pH при суммарной концентрации атомов хлора 0.5 М.

Ввиду очень низких значений рКа сильных кислот:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_3$  и  $\text{HClO}_4$ , их недиссоциированные формы не учитывались.

Константы равновесий между молекулами  $\text{Cl}_2$  и  $\text{ClO}_2$  в растворе и в газовой фазе для процессов депротонирования кислот, химических и электрохимических реакций были взяты из литературных источников [1-4].

Таблица 1. Электрохимические и химические равновесия между соединениями хлора и отвечающие им параметры.

Схема превращения	Равновесное соотношение	Величина параметра
$\text{Cl}_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 \text{Cl}^-$	$2A(E - E_1^0) = \log \{ \text{Cl}_3^- \} - 3 \log \{ \text{Cl}^- \}$ $\{ \text{Cl}_3^- \} = \{ \text{Cl}^- \}^3 10^{2A(E - E_1^0)}$	$E_1^0 = 1.4152 \text{ V [1]}$
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	$2 A (E - E_2^0) = \log \{ \text{Cl}_2 \} - 2 \log \{ \text{Cl}^- \}$ $\{ \text{Cl}_2 \} = \{ \text{Cl}^- \}^2 10^{2A(E - E_2^0)}$	$E_2^0 = 1.396 \text{ V [1]}$
$\text{Cl}_2^g \rightleftharpoons \text{Cl}_2$	$K_{(3)\text{vap,c}} = [\text{Cl}_2^g] / [\text{Cl}_2]$ $[\text{Cl}_2^g] = K_{(3)\text{vap,c}} [\text{Cl}_2]$	$K_{h3} = 0.095 [2]$ $K_{h3}^{\text{cc}} = (0.0409)^{-1} K_{h3} = 2.323$ $K_{(3)\text{vap,c}} = 1 / K_{h3}^{\text{cc}} = 0.43$
$\text{ClO}^- + 2\text{H}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	$2A (E - E_4^0) = \log \{ \text{ClO}^- \} - \log \{ \text{Cl}^- \} - 2\text{pH}$ $\{ \text{ClO}^- \} = \{ \text{Cl}^- \} 10^{2A(E - E_4^0) + 2\text{pH}}$	$E_{4b}^0 = 0.890 \text{ V [1];}$ $E_4^0 = 1.717 \text{ V}$
$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$K_{a,5} = \{ \text{ClO}^- \} \{ \text{H}^+ \} / \{ \text{HClO} \}$ $\{ \text{HClO} \} = \{ \text{ClO}^- \} \{ \text{H}^+ \} / K_{a,5}$ $\{ \text{HClO} \} = \{ \text{ClO}^- \} / K_{a,5} / 10^{\text{pH}}$	$\text{p}K_{a,5} = 7.53 [2]$ $\text{Log}(K_{a,5}) = -7.53$
$\text{ClO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HClO}_2$	$1 / K_{a,6} = \{ \text{HClO}_2 \} / \{ \text{ClO}_2^- \} / \{ \text{H}^+ \}$ $\{ \text{ClO}_2^- \} = K_{a,6} \{ \text{HClO}_2 \} / \{ \text{H}^+ \}$ $\{ \text{ClO}_2^- \} = K_{a,6} \{ \text{HClO}_2 \} 10^{\text{pH}}$	$\text{p}K_{a,6} = 1.72 [3]$ $\text{Log}(K_{a,6}) = -1.72$
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$4A (E - E_7^0) = \log \{ \text{HClO}_2 \} - \log \{ \text{Cl}^- \} - 3 \text{pH}$ $\{ \text{HClO}_2 \} = \{ \text{Cl}^- \} 10^{4A(E - E_7^0) + 3\text{pH}}$	$E_7^0 = 1.584 \text{ V [1]}$
$\text{ClO}_2 + 4\text{H}^+ + 5 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	$5A (E - E_8^0) = \log \{ \text{ClO}_2 \} - \log \{ \text{Cl}^- \} - 4 \text{pH}$ $\{ \text{ClO}_2 \} = \{ \text{Cl}^- \} 10^{5A(E - E_8^0) + 4\text{pH}}$	$E_8^0 = [E_{8,1}^0 + 4E_7^0 - (A^{-1}) \cdot \log(K_{a,6})] / 5$ $E_8^0 = 1.496 \text{ V}$
$\text{ClO}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_2^-$	$A (E - E_{8,1}^0) = \log \{ \text{ClO}_2 \} - \log \{ \text{ClO}_2^- \}$ $\{ \text{ClO}_2 \} = \{ \text{ClO}_2^- \} 10^{A(E - E_{8,1}^0)}$	$E_{8,1b}^0 = 1.041 \text{ V [1];}$ $E_{8,1}^0 = 1.041 \text{ V}$
$2\text{ClO}_2 + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO}_2 + \text{ClO}_2^- + \text{HOCl}$	$K_{8,2} = \{ \text{HClO}_2 \} \{ \text{ClO}_2^- \} / \{ \text{HOCl} \} / \{ \text{ClO}_2 \}^2 / \{ \text{Cl}^- \}$	$K_{8,2} = 3,4 \cdot 10^{-13} [4],$ $\text{Log}(K_{8,2}) = -12.4685$
$\text{ClO}_2^g \rightleftharpoons \text{ClO}_2$	$K_{(9)\text{vap,c}} = [\text{ClO}_2^g] / [\text{ClO}_2]$ $[\text{ClO}_2^g] = K_{(9)\text{vap,c}} [\text{ClO}_2]$	$K_{h9} = 1 [2]$ $K_{h9}^{\text{cc}} = (0.0409)^{-1} K_{h9} = 24.45$ $K_{(9)\text{vap,c}} = 1 / K_{h9}^{\text{cc}} = 0.041$
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$6A (E - E_{10}^0) = \log \{ \text{ClO}_3^- \} - \log \{ \text{Cl}^- \} - 6 \text{pH}$ $E_{10}^0 = E_{10b}^0 + 14.0 / A, E_{10b}^0 \text{ для pH} = 14$ $\{ \text{ClO}_3^- \} = \{ \text{Cl}^- \} 10^{6A(E - E_{10}^0) + 6\text{pH}}$	$E_{10b}^0 = 0.622 \text{ V [1],}$ $E_{10}^0 = 1.449 \text{ V}$
$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8 e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	$8A (E - E_{11}^0) = \log \{ \text{ClO}_4^- \} - \log \{ \text{Cl}^- \} - 8\text{pH}$ $\{ \text{ClO}_4^- \} = \{ \text{Cl}^- \} 10^{8A(E - E_{11}^0) + 8\text{pH}}$	$E_{11}^0 = 1.388 \text{ V [1]}$

\*При составлении таблицы использовались формулы:  $\log \{ \text{H}^+ \} + \log \{ \text{OH}^- \} = -14$ ,  $E^0 - E_b^0 = 28 (k1 - k2) / nA$ , где  $E^0$  – стандартный потенциал электрохимической реакции в кислой среде (В),  $E_b^0$  – стандартный потенциал электрохимической реакции в щелочной среде (В),  $k1$  – число атомов кислорода в исходном хлорсодержащем ионе реакции восстановления,  $k2$  – число атомов кислорода в образованном хлорсодержащем ионе реакции восстановления,  $n$  – число электронов,  $A = F / (RT \ln 10) = 16.92 \text{ B}^{-1}$  (при комнатной температуре).

Пример результатов вычислений представлен в линейных координатах и показан ниже на рисунке 1.

В своей работе по термодинамике растворов хлорсодержащих соединений Пурбе не рассматривал растворённую форму  $\text{ClO}_2$  [5].

Нами впервые построена соответствующая диаграмма для варианта «с», представленная на рисунке 2.

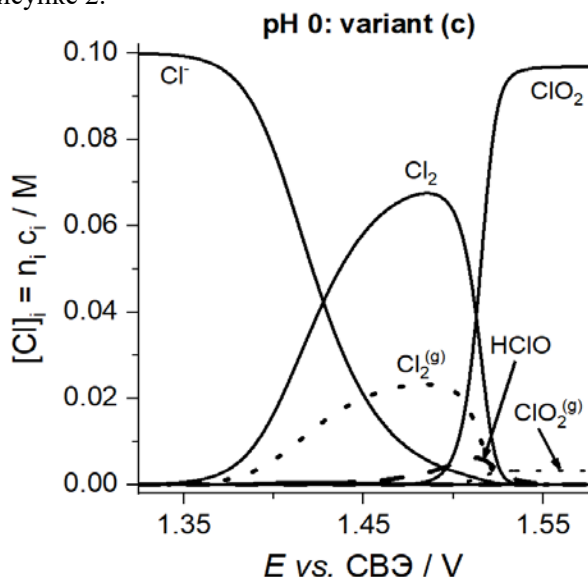


Рис.1. Зависимость равновесного состава системы от редокс потенциала  $E$  при  $\text{pH}=0$ . Вариант расчёта (с). Суммарная концентрация  $\text{Cl}$ -атомов  $C_{\text{tot}}=0.1\text{M}$ .

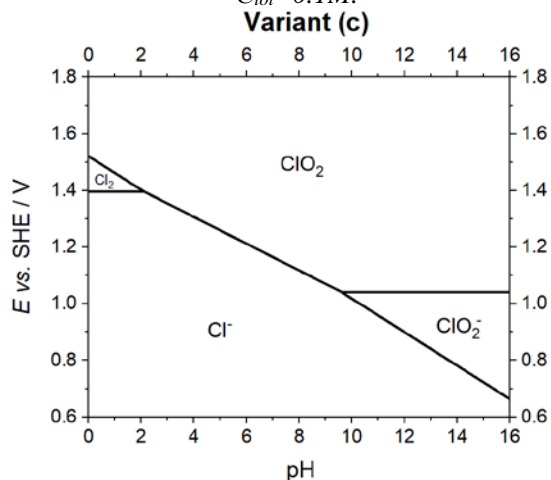


Рис.2. Пурбе для варианта расчётов «с»

Как видно из рисунка 2,  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{ClO}_3^-$  не участвуют в редокс-реакциях; равновесие достигается между всеми соединениями со степенями окисления от -1 до +4 ( $\text{ClO}_2$  в растворе и газе над ним).

### Заключение

Результатом работы стал количественный расчёт концентраций хлорсодержащих веществ для 5 случаев: любые 2 хлорсодержащих соединения могут быть связаны цепочкой быстрых химических и электрохимических реакций (все 12 рассматриваемые соединения находятся между собой в состоянии термодинамического равновесия), перхлорат исключён из равновесия, перхлорат и хлорат анион исключены из равновесия, максимальная степень окисления хлор содержащих соединений +3, максимальная степень окисления хлорсодержащих соединений +1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда РФ, проект № 20-63-46041.

### Список литературы

1. Standard potentials in aqueous solutions, New York: Marcel Dekker Inc., 1985. – 834p.
2. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Mainz: Max-Planck Institute of Chemistry, 1999. – 107p.
3. Fabian, I., and Gordon, G., Complex Formation Reactions of the Chlorite Ion // Inorg. Chem. –1991. –V. 30. –P. 3785-3787.
4. Stanbury, D.M., and Figlar, J.N., Vanishingly slow kinetics of the  $\text{ClO}_2/\text{Cl}^-$  reaction: its questionable significance in nonlinear chlorite reactions // Coordination Chemistry Reviews. –1999. –V. 187. –P. 223-232.
5. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. –644p.



УДК 667.6

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

## ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В РЕЦЕПТУРЕ ЭПОКСИДНОЙ МЕЖОПЕРАЦИОННОЙ ГРУНТОВКИ НА СВАРОЧНЫЕ РАБОТЫ

Зеленская Александра Дмитриевна – аспирант кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; [aleksandra\\_zel@mail.ru](mailto:aleksandra_zel@mail.ru).

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

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

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

*Основной целью работы является подбор инертных наполнителей для эпоксидной межоперационной грунтовки, отверждаемой кислотным разбавителем. При этом наполнители не должны препятствовать проведению резки и сварочных работ. Критериями выбора наполнителей были выбраны следующие характеристики: общая площадь порообразования по стандарту DVS 0501, качество сварного шва, качество провара и площади искрения при проведении сварочных работ.*

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

## EVALUATION OF THE INFLUENCE OF TINTERS IN THE FORMULATION OF THE EPOXY SHOPPRIMER ON WELDING WORKS

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

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

*The main purpose of the work is the selection of inert tinters for an epoxy shop primer cured with an acid thinner. At the same time, fillers should not interfere with cutting and welding. The following characteristics were selected as criteria for the selection of fillers: the total area of pore formation according to the DVS 0501 standard, the quality of the weld, the quality of penetration and sparking areas during welding.*

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

Рецептуры лакокрасочных материалов постоянно нуждаются в модификациях, направленных на снижение себестоимости продукции, поиска аналогов сырьевых компонентов и др. Постоянный рост цен на сырьевые компоненты вынуждает искать решение проблемы поиском эффективных, но гораздо более дешевых компонентов – наполнителей. С помощью подбора наполнителей можно оказывать влияние на физико-механические, реологические, малярные, защитные и прочие свойства лакокрасочных материалов и покрытий [1].

Для межоперационных грунтовок помимо высоких требований к физико-механическим характеристикам важным показателем является склонность к проведению сварочных работ покрытий на их основе. Подходящим наполнителем для рецептуростроения таких лакокрасочных материалов является каолин, так как он не должен способствовать порообразованию в сварном шве. Однако, доступные литературные источники не приводят такие исследования, и выбор каолина остается гипотетическим.

В настоящее время ведутся работы по исследованию составов межоперационных грунтовок на основе различных пленкообразующих веществ. Так, в работе [2] проводятся испытания грунтовок в зависимости от толщины покрытия и вида

пленкообразователя, а также типа сварки. В работе [3] было проведено сравнение разработанной межоперационной грунтовки на основе различных наполнителей: каолина и диоксида титана (в данной работе использованного как наполнитель).

Основная задача данной работы заключалась в подборе наполнителей, не препятствующих сварке, сравнительный анализ свойств полученных грунтовоочных межоперационных покрытий с покрытием на основе каолина. Главным параметром, по которому проводилась оценка, являлась общая площадь порообразования после излома сварного шва. Также, внимание уделялось качеству и скорости провара, искрению и внешнему виду сварного шва. Подбор наполнителей был основан на анализе составов сварочных электродов. Помимо защиты дуги и сварочной ванны от содержащихся в воздухе различных газов: кислорода, азота и водорода, обмазка позволяет обеспечить стабильное горение дуги, простое зажигание и шов без пор и трещин.

Различают четыре основных типа покрытия сварочных электродов (или обмазок): кислое, основное, рутиловое, целлюлозное, а также смешанные покрытия, например, кисло-рутиловые, рутилово-основные и другие (Таблица 1).

Таблица 1. Состав основных типов покрытий сварочных электродов

Тип покрытия	Состав
Кислое	оксиды железа, марганца и кремния
Основное	карбонаты магния и кальция (доломит, мрамор, магнезит) и плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ )
Рутиловое	рутила (двуокиси титана $\text{TiO}_2$ ), кремнезема (гранита, полевого шпата, слюды), карбонатов кальция и магния, ферромарганца
Целлюлозное	До 50% целлюлоза, органические смолы, ферросплавы, тальк и другие

После сравнительного анализа составов покрытий электродов были выбраны следующие наполнители: каолин, микротальк, микроволластонит, микробарит, кварцевая мука и диоксид титана рутильной модификации (в данном случае пигмент использован как наполнитель).

На основе каждого наполнителя был получен образец лакокрасочного материала с одинаковой константой наполнения. Разработанный образец лакокрасочного материала представляет собой двухупаковочную межоперационную грунтовку на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы. Отверждение покрытия достигается путем протекания реакции высокомолекулярной эпоксидной смолы с ортофосфорной кислотой, содержащейся в составе кислотного разбавителя, который представляет собой раствор ортофосфорной кислоты в бутаноле. Выбор наполнителя также был ограничен инертностью наполнителя по отношению к кислотному разбавителю.

Для полученных шести образцов лакокрасочного материала были определены основные физико-механические свойства лакокрасочных покрытий. Были проведены следующие испытания: адгезия методом решетчатых надрезов, прочность при ударе, прочность при изгибе, стойкость к статическому воздействию жидкостей, выполненных в соответствии с ГОСТ 15140, ГОСТ 4765, ГОСТ 52740 и ГОСТ 9.403 соответственно. Требования для межоперационных грунтовок к адгезии методом решетчатых надрезов предъявляют высокие – 1 балл по ГОСТ 15140. На

данном этапе такому показателю адгезии не соответствовали образцы на основе диоксида титана и микроволластонита. Прочность при ударе для всех образцов составила 50 см, прочность при изгибе 1 мм, а стойкость к воздействию 3% раствора  $\text{NaCl}$  и дистиллированной воды – 8 ч и 24 ч соответственно. Данные результаты полностью соответствуют требованиям, предъявляемым к межоперационным грунтовкам.

Для оценки влияния различных наполнителей на склонность к свариванию были проведены сварочные работы согласно Руководству морского и речного регистра DVS 0501. Согласно Руководству параллельно на 8 образцах проводятся сварочные работы в среде защитного газа в таком положении, в котором покрытие наиболее склонно к образованию пористости (рис. 1).

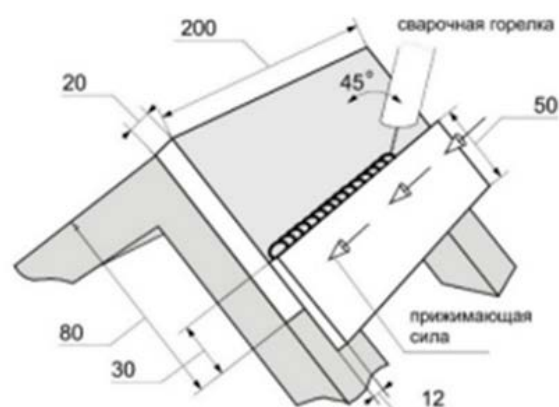


Рис. 1. Схема сборки и сварки образца для определения склонности покрытия к порообразованию

На одну из пластин наносилась разработанная межоперационная грунтовка, вторая пластина – без покрытия. После проведения сварочных работ проводилась визуальная оценка качества шва. Перед изломом сварной шов надрезался и пластины погружали в жидкий азот для охрупчивания металла. Оценка излома сварного шва проводилась с помощью электронного микроскопа с увеличением 20X-200X (микроскоп USB Digital Microscope) на участке 10 см. Внешний вид полученного излома сварного шва представлен на рисунке 2.



Рис. 2. Внешний вид излома сварного шва

Для каждой пластины производился расчет количества пор и общая площадь порообразования. Итоговое значение площади порообразования рассчитывается как среднеарифметическое по 8 образцам. Каждая пора, согласно стандарту, рассматривается как эллипс, поэтому площадь поры рассчитывается по формуле:

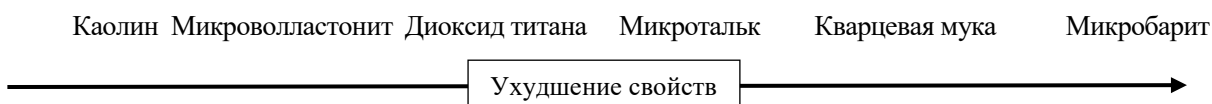
$$S_{\text{эллипса}} = \pi \cdot \frac{1}{2} (a \cdot b),$$

где  $a$  - наименьшая перпендикулярная ось эллипса;  
 $b$  - наибольшая перпендикулярная ось эллипса.

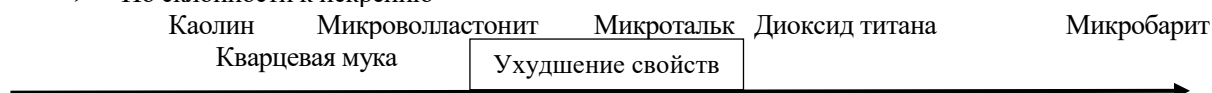
Несмотря на то, что образцы, содержащие в качестве наполнителей диоксид титана и микроволластонит, обладали недостаточной адгезией, сварочные испытания были также проведены с целью возможного использования данных наполнителей в другом типе эпоксидных межоперационных грунтовок, где для отверждения используется аминный отвердитель.

На этапе проведения сварочных работ были выявлены некоторые особенности свариваемости наполнителей:

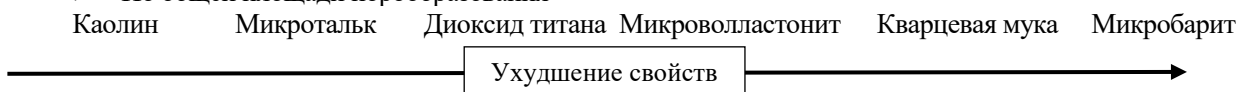
- По качеству провара (хороший провар, дугу не нужно долго задерживать на одном месте сварного шва и соответственно скорость сварки).



- По склонности к искрению



- По общей площади порообразования



Кроме того, были выявлены отличия формы и размера пор для различных наполнителей (Таблица 2). Поры образца с наполнителем – каолином в среднем составляют 2-3 мм в ширину и 4-5 мм в высоту.

Таблица 2. Внешний вид пор сварного шва на основе различных наполнителей

Каолин	Диоксид титана	Микроволластонит	Микротальк	Микробарит	Кварцевая мука

Поры образца с диоксидом титана преимущественно двойные с шириной 2-3 мм и высотой 5-6 мм. Образцы с микроволластонитом и микротальком отличаются крупнопористостью по сравнению с предыдущими наполнителями: 5-6 мм в ширину и около 10 мм в высоту.

#### Список литературы

1. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224с.

2. L. Zhabrev, D. Kurushkin, I. Mushnikov, O. Panchenko. The coatings breakdown products influence on the gas metal arc welding parameters // Coatings. – 2020. – V.10, –P.1061-1120

3. Эпоксидная межоперационная грунтовка для судостроения и судоремонта / Зеленская А.Д., Малявина Я.М., Федякова Н.В., Павлов А.В. // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35, –№ 7(242). – С. 19-21.

УДК 621.359.3

Исокжанов Ш.Ш., Каковкина Ю.И., Лебедев Е.А., Рязанов Р.М., Кицюк Е.П.

## ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45 И RuO<sub>2</sub> ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Исокжанов Шахбоз Шокиржон угли – магистрант 1-го года обучения института перспективных материалов и технологий; [Isakjanov2997@gmail.com](mailto:Isakjanov2997@gmail.com).

Каковкина Юлия Ивановна – магистрант 2-го года обучения института перспективных материалов и технологий;

Лебедев Егор Александрович – кандидат технических наук, доцент института перспективных материалов и технологий;

ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Россия, Москва, Зеленоград, 124498, площадь Шокина, дом 1, строение 4.

Рязанов Роман Михайлович – младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории перспективных процессов;

Кицюк Евгений Павлович – кандидат технических наук, начальник научно-исследовательской лаборатории перспективных процессов;

ФГБНУ «Научно-производственный комплекс «Технологический центр», Россия, Москва, Зеленоград, 124498, площадь Шокина, дом 1, строение 7.

*В статье рассмотрены особенности формирования электродных слоев на основе углеродсодержащего материала (Super C45) и оксида рутения методом электрофоретического осаждения для создания суперконденсаторов для широкого спектра применений в микроэлектронике. Была продемонстрирована возможность управления составом осадка за счет изменения состава исходной суспензии.*

*Ключевые слова:* электрофоретическое осаждение, электродный материал, суперконденсатор, суспензия.

## ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF ELECTRODE MATERIALS BASED ON SUPER C45 AND RuO<sub>2</sub> FOR APPLICATION IN SUPERCAPACITORS

Isokjanov Sh.Sh.<sup>1</sup>, Kakovkina J.I.<sup>1</sup>, Lebedev E.A.<sup>1</sup>, Ryazanov R.M.<sup>2</sup>, Kitsyuk E.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Research University of Electronic Technology, 124498, Zelenograd, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Scientific-Manufacturing Complex "Technological Centre", 124498, Zelenograd, Moscow, Russia

*The article discusses the features of the formation of electrode layers based on a carbon-containing material (Super C45) and ruthenium oxide by electrophoretic deposition to create supercapacitors for a wide range of applications in microelectronics. The possibility of controlling the sediment composition by changing the composition of the initial suspension was demonstrated.*

*Key words:* Electrophoretic deposition, electrode material, supercapacitor, suspension.

### Введение

Постоянный рост рынка портативной электроники способствует разработке миниатюрных источников питания. Отличия самих суперконденсаторов (СК) как класса накопителей энергии состоят в высокой мощности, продолжительном жизненном цикле, а также удельной емкости, которая в несколько раз выше, чем у традиционных конденсаторов и сравнима со значениями аккумуляторов. Данные устройства могут накапливать заряд за счет образования двойного электрического слоя, а также за счет Фарадеевской псевдоемкости обратимых окислительно-восстановительных реакций. Сочетания сразу двух данных механизмов накопления заряда позволяет существенно повысить емкостные характеристики устройства, сохраняя мощностные. Для этого стали использовать комбинацию из углеродсодержащих и оксидных материалов, каждый из которых сможет отвечать за определенный механизм.

Исходя из вышесказанного, разумней всего уделить внимание разработке композитных электродов, содержащих и углерод, который

выполнял бы роль матрицы, и оксидов металлов. В данных электродах углеродные наноматериалы будут выступать в качестве физического основания или каркаса для частиц оксида, а также сформируют каналы для более эффективного транспорта заряда. Высокая электрическая проводимость углеродных структур повысит стабильность при высоких токах и удельные значения мощности.

Существует достаточно много различных методов формирования электродного слоя: электрохимическое осаждение [1], золь-гель [2], послойное осаждение [3], аэрозольное распыление [4], химическое осаждение из газовой фазы [5]. Но не все эти методы являются экономически выгодными, простыми и эффективными. Также очень важно контролировать состав материала с высокой точностью. В рамках данной работы основным методом осаждения материала был выбран электрофоретический метод (ЭФО) благодаря его основным достоинствам: позволяет проводить осаждение многокомпонентных материалов, контролировать состав, толщину и пористость слоя, производить локальное осаждение на проводящий топологический рисунок.

**Экспериментальная часть**

Перед проведением процесса ЭФО разрабатывалась технология приготовления суспензии. Для этого использовался растворитель ацетон/изопропиловый спирт в соотношении 1:1, Super C45 и целлюлоза фиксированной концентрации 0,2 г/л, также оксид переходного металла RuO<sub>2</sub> различной концентрации в диапазоне от 0,05–0,3 г/л. После диспергирования суспензии метод ЭФО проводился в электрофоретической ячейке, состоящей из двух электродов и источника питания.

На первом этапе исследовалась зависимость скорости осаждения от напряженности электрического поля (рис. 1). Была обнаружена практически линейная зависимость.

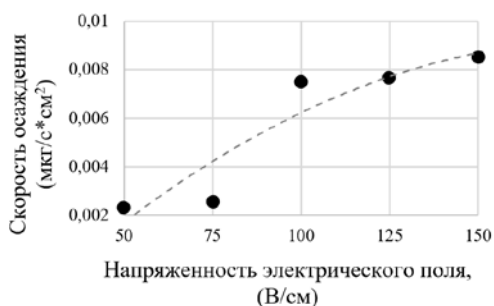


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения от напряженности

Несмотря на то, что максимальная скорость осаждения достигалась при 150 В/см, формируемый слой характеризовался высокой пористостью и трескался после высыхания растворителя. Поэтому в качестве оптимального значения была выбрана напряженность поля 100 В/см.

Была приведена серия экспериментов с различной концентрацией оксида рутения в суспензии. Исходя из полученных данных, был построен график зависимости скорости осаждения композитного материала от концентрации оксида рутения (рис. 2). На данном графике видно, что максимальная скорость осаждения наблюдалась при концентрации 0,15 г/л RuO<sub>2</sub>.

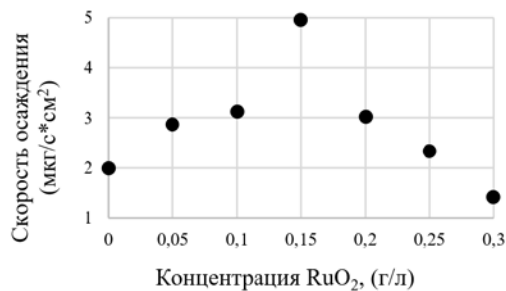


Рис. 2. График зависимости скорости осаждения от концентрации RuO<sub>2</sub>

Все образцы исследовались с помощью элементного анализа, после которого был рассчитан коэффициент К. Данный коэффициент позволяет определить соотношение углеродсодержащего материала к оксидному (1).

$$K = \frac{C \text{ (at.\%)}}{O \text{ (at.\%)}} \quad (1),$$

где  $C \text{ (at.\%)}$  – атомная концентрация углерода в электродном материале,  $O \text{ (at.\%)}$  – атомная концентрация кислорода в электродном материале.

На рисунке 3 приведен график зависимости коэффициента К от концентрации оксида рутения.

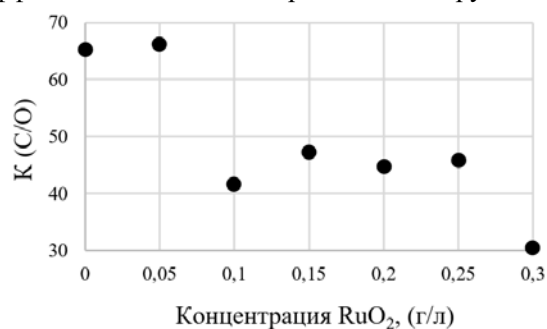


Рис. 3. Зависимость коэффициента К от концентрации RuO<sub>2</sub>

На графике видно, что с увеличением концентрации оксида рутения коэффициент К закономерно снижался.

Была изучена морфология образцов композитов с различной концентрацией оксида рутения с помощью ЭДРС картирования (рис. 4).

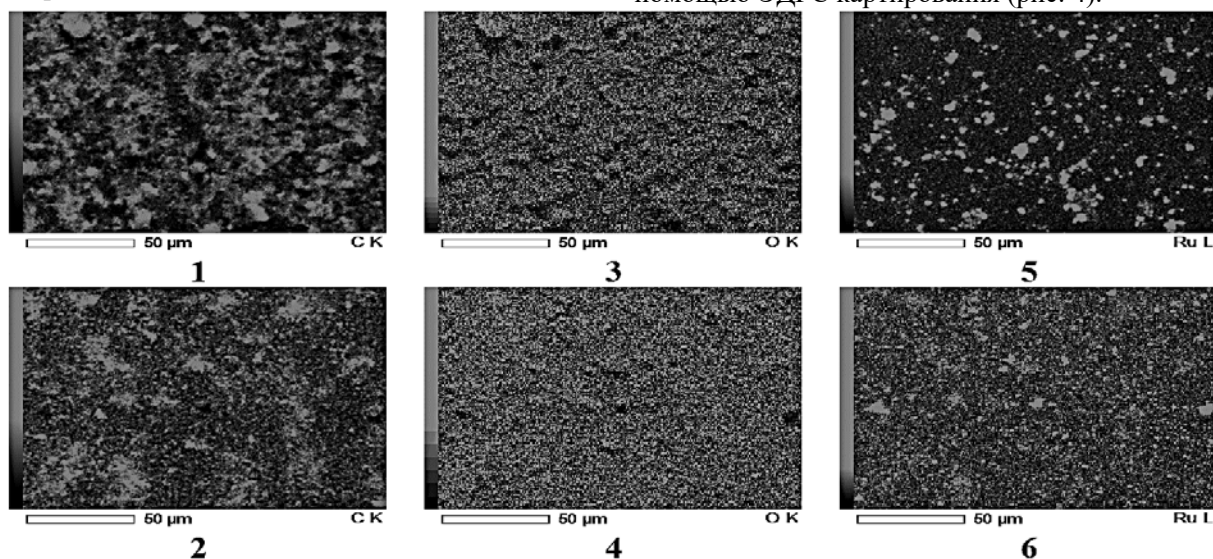


Рис. 4. Карты распределения элементов образцов с RuO<sub>2</sub>-Super C45 с концентрацией RuO<sub>2</sub> 2,5 мг (1, 3, 5) и 15 мг (2, 4, 6) соответственно

На ЭДРС фотографиях видно, что при низких концентрациях RuO<sub>2</sub> наблюдалось точечное скопление частиц, а при увеличении концентрации оксида наблюдается более равномерное распределение. Содержание оксида рутения показало влияние не только на состав осадка, но и на скорость осаждения материала.

#### Заключение

В контексте электрохимических накопителей энергии были исследованы свойства материалов на основе Super C45 и оксида рутения и возможности контролирования параметров их формирования при помощи электрофореза. Увеличение содержания оксида рутения в суспензии от 0,05 г/л до 0,15 г/л ведёт к закономерному росту доли оксида рутения в получаемом композите более чем в 2,5 раза, что напрямую влияет на выходные характеристики электродов. С одной стороны, это предполагает большую удельную ёмкость за счёт возможных ОВР, с другой – снижение электропроводности, а также удельной площади поверхности и внутренней диффузии из-за заполнения пор, что, наоборот, отрицательным образом сказывается на ёмкости. Изменяя концентрацию оксида рутения, можно варьировать соотношение углеродосодержащего компонента в широком диапазоне, регулируя вклад каждого механизма накопления заряда.

*Работа выполнена в рамках государственного задания 2020-2022 гг. соглашение FSMR-2020-0018 мнемокод 0719-2020-0018*

#### Список литературы

1. Maeng J. Three-Dimensional Microcavity Array Electrodes for High-Capacitance All-Solid-State Flexible Microsupercapacitors / J. Maeng, Y.-J. Kim, C. Meng et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – V. 8. – №21. – P. 13458-13465.
2. Wang Xingyan. Sol-gel template synthesis of highly ordered MnO<sub>2</sub> nanowire arrays / Xingyan Wang, Xianyou Wang, W. Huang et al. // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 140. – №1. – P. 211-215.
3. Alekseyev A.V. Effect of the Plasma Functionalization of Carbon Nanotubes on the Formation of a Carbon Nanotube-Nickel Oxide Composite Electrode Material / A.V. Alekseyev, E.A. Lebedev, I.M. Gavrilin et al. // Semiconductors. – 2018. – V. 52. – №15. – P. 1936-1941.
4. Mao X. All-solid-state flexible microsupercapacitors based on reduced graphene oxide/multi-walled carbon nanotube composite electrodes / X. Mao, J. Xu, X. He et al. // Applied Surface Science – 2018. – V. 435. – P. 1228-1236.
5. Галперин В.А. Суперконденсатор на основе УНТ с использованием псевдоёмкости тонких слоев оксидов металлов / В.А. Галперин, Д.Г. Громов, Е.П. Кицюк и др. // Нано- и микросистемная техника. – 2014. – Т.6. – №167. – С. 33-36.

УДК 544.6

Карташова Н.В., Конев Д.В., Локтионов П.А., Рошупкина Д.А., Антипов А.Е., Воротынцев М.А.

## ОПЕРАНД-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ВОДОРОДНО-БРОМАТНОЙ БАТАРЕИ

Карташова Наталья Витальевна – аспирант 4-го года обучения факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М.В. Ломоносова;

kartashova9natali@gmail.com

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,

Россия, Москва, 119991, ул. Ленинские горы, 1.

Локтионов Павел Андреевич – ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

Рошупкина Дарья Алексеевна – студент 4-го года обучения кафедры технологии изотопов и водородной энергетики;

Антипов Анатолий Евгеньевич – доктор химических наук, профессор научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

Конев Дмитрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах ИПХФ РАН;

ФГБУ науки Институт проблем химической физики РАН,

Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, пр-т Академика Сахарова, д. 1.

Воротынцев Михаил Алексеевич, д.ф.-м.н., заведующий лабораторией проточных редокс-батарей и электроактивных материалов ИФХЭ РАН;

ФГБУ науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Россия, Москва, 119071, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

*В статье рассмотрена эволюция состава бромсодержащего электролита на положительном электроде в ходе заряда и разряда водородно-броматной батареи с помощью кулонометрического и операнд-спектрофотометрического методов.*

*Ключевые слова: окислительно-восстановительный медиаторный цикл, автокатализ, проточная редокс-батарея, преобразование энергии*

## OPERANDO SPECTROSCOPIC STUDY OF PROCESSES AT POSITIVE ELECTRODE OF HYDROGEN-BROMATE BATTERY

Kartashova N.V.<sup>1,2</sup>, Konev D.V.<sup>3,4</sup>, Loktionov P.A.<sup>1</sup>, Roschupkina D.A.<sup>1</sup>, Antipov A.E.<sup>1</sup>, Vorotyntsev M.A.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>4</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

*The article discusses the evolution of bromine-containing electrolyte composition on the positive electrode during the charge and discharge of hydrogen-bromate battery using coulometric and operando spectrophotometric methods.*

*Key words: redox mediator cycle, autocatalysis, redox flow battery, energy conversion*

### Введение

Проточные редокс батареи (ПРБ) являются одной из перспективных технологий в области крупномасштабном хранении энергии, так как они позволяют регулировать энергоёмкость в зависимости от запросов потребителей. При поиске новых типов ПРБ в [1-3] было показано, что электровосстановление бромат-анионов в кислой среде на слабо каталитически активных углеродных электродах возможно за счет присутствия частиц брома в следовых количествах. В этом случае автокаталитический цикл состоит из гетерогенной обратимой реакции  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  - пары на поверхности электрода и необратимой гомогенной реакции

конпропорционирования  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{Br}^-$  в  $\text{Br}_2$ . Использование бромат-анионов в качестве энергоёмких веществ позволит увеличить удельную энергоёмкость ПРБ с десятков до сотен  $\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$ . В связи с этим в данной работе мы поставили перед собой задачу измерения характеристик заряд-разрядного цикла с брутто реакцией:  $3\text{H}_2 + \text{BrO}_3^- = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$  и оценке перспектив его использования для хранения и/или частичной рекуперации энергии.

### Экспериментальная часть

Для исследования конверсии бромид-иона в бромат-ион и обратно в ходе энергетического цикла водородно-броматной батареи использовали

кулонометрический и операнд-спектрофотометрический методы анализа. Мембранно-электродный блок (МЭБ) для кулонометрических испытания состоял из: положительного электрода – углеродная бумага Toray EC-TP1-120, отрицательного электрода – углеродная бумага Freudenberg H23C8 с нанесенным Pt/C-катализатором (загрузка Pt: 1 мг/см<sup>2</sup>), а пространство между электродами было разделено мембраной - Nafion 117, геометрическая поверхность 28 см<sup>2</sup>. Для испытаний МЭБ использовалась идея изготовления биполярных пластин, для подачи реагентов на электроды, с помощью гравировки отверстий в графитовой фольге (ГК Унихимтек) [4]. Была выбрана конфигурация проточных полей типа серпантин, так как в [4] такая конструкция ванадиевой ПРБ показала наилучшие характеристики. Заряд-разрядные испытания проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 35 мА см<sup>-2</sup>. Электрохимические характеристики измерялись с помощью потенциостата-гальваностата P-150X (Electrochemical Instruments, Россия), оптические характеристики с помощью оптоволоконного спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048, длиной оптического пути 250 мкм, спектры регистрировались каждые 20 с. Схема установки для исследования эволюции бромсодержащего электролита водородно-броматной батареи представлена на рисунке 1.

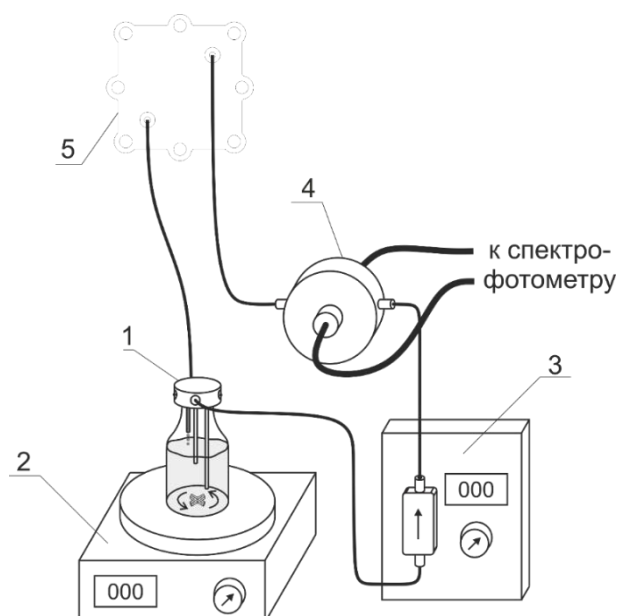


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования эволюции бромсодержащего электролита водородно-броматной ПРБ: 1 – резервуар с двумя линиями для подключения к проточной оптической кювете и ПРБ; 2 – магнитная мешалка; 3 – насосный блок; 4 – проточная оптическая кювета с оптоволоконными кабелями; 5 – водородно-броматная батарея

При заряде водородно-броматной батареи после пропускания одного эквивалента заряда наблюдался потенциал  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$ -пары (рис. 2а), затем количество брома растет, что подтверждается спектрами (рис. 2в). При дальнейшем пропускании анодного тока происходит увеличение потенциала до стационарного значения, соответствующего протеканию окислительно-восстановительного медиаторного механизма окисления бромсодержащих частиц до  $\text{BrO}_3^-$ -анионов. На второй стадии электролиза увеличивается интенсивность выделения кислорода, за него отвечает перегиб, который объясняется более низкой скоростью окисления промежуточных продуктов со средней степенью окисления более (+1) и наблюдаются спектры интермедиатных соединений, максимумы поглощения которых находятся левее области УФ-видимого диапазона длин волн. Критерием завершения заряда батареи является резкое увеличение напряжения батареи по сравнению с установившимся значением, что обусловлено тем, что  $\text{Br}^-$ -анионы окислились до  $\text{BrO}_3^-$ -анионов и при дальнейшем заряде водородно-броматной батареи протекает уже побочная реакция электролиза воды.

На разрядной кривой водородно-броматной батареи (рис. 2б) при 0,5 эквивалентов заряда устанавливается потенциал  $\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2$ -пары, присутствие малых количеств брома подтверждается спектрами (рис. 2г). В интервале от 0,5 до 4 эквивалентов заряда наблюдается стационарное значение напряжение, которое соответствует окислительно-восстановительной медиаторной реакции восстановления бромат-аниона до брома, о чем свидетельствуют спектры. После прохождения 4-х эквивалентов (полное исчерпание бромат-анионов) потенциал снижается, при этом еще один эквивалент заряда расходуется на электровосстановление  $\text{Br}_2$  в  $\text{Br}^-$ . После завершения этого процесса напряжение снижается до нуля, что можно рассматривать, как критерий прекращения обратного превращения бромат-анионов в бромид-анионы. Все эти результаты подтверждаются спектрами на рисунке 2г.

Кулонометрический метод анализа показывает, что кулоновская эффективность цикла заряд-разряда водородно-броматной батареи составляет 86 % (рис. 2а и 2б). Потери могут быть связаны с достаточно высокими потенциалами образования бромсодержащих частиц в положительных степенях окисления, которые приводят к побочным анодным процессам, таким как реакция выделения кислорода и окислительная деструкция материала электрода.



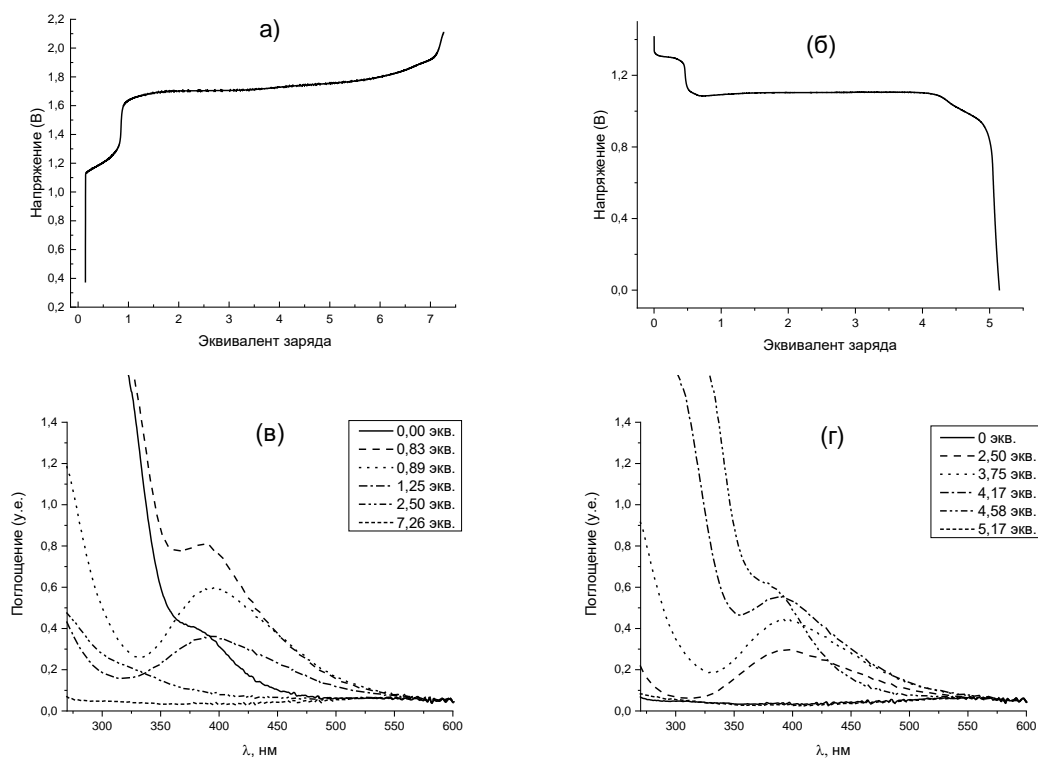


Рис. 2. Заряд-разрядные кривые водородно-броматной батареи и эволюция спектров католита. Конструкция мембранно-электродного блока: положительный электрод – углеродная бумага Toray EC-TP1-120, отрицательный электрод – углеродная бумага Freudenberg H23C8 с нанесенным Pt/C-катализатором (загрузка Pt: 1 мг/см<sup>2</sup>), мембрана - Nafion 117, геометрическая поверхность 28 см<sup>2</sup> (а)-зарядная кривая: гальвостатический режим: 1 А, начальный состав католита, подаваемого на положительный электрод: 0.5 М NaBr + 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, скорость прокачки: 50 мл/мин, отрицательный электрод открыт на атмосферу; (б)-разрядная кривая: гальваностатический режим: -1 А, начальный состав католита, подаваемого на положительный электрод: раствор после этапа (а), на отрицательный электрод подается водород со скоростью 10 мл/мин; (в)-серия спектров раствора католита в процессе заряда (а); (г)-серия спектров раствора католита в процессе разряда (б)

Дальнейшая работа в этой области будет сосредоточена на тестировании более стабильных электродных материалов, обладающих более высокими перенапряжениями кислородных электрохимических реакций.

### Заключение

Показана принципиальная возможность работы водородно-броматной батареи, а также исследованы реакции, происходящие во время ее работы. Кулонометрический метод анализа показывает, что кулоновская эффективность цикла заряд-разряда батареи составляет 86 %. Заряд водородно-броматной батареи протекает через гетерогенную электрохимическую реакцию окисления бромидов до брома на поверхности электрода и через последующую серию химических реакций в объеме раствора с образованием ряда интермедиатов, что существенно сказывается на скорости процесса и выходе по току. Разряд водородно-броматной батареи протекает посредством автокаталитического редокс-медиаторного механизма восстановления бромат-ионов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90315

### Список литературы

1. Modestov A.D., Konev D.V., Tripachev O.V., Antipov A.E., Tolmachev Y.V., Vorotyntsev M.A. A Hydrogen-Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments // Energy Technol. –2018. –№6. –С. 242-245.
2. Modestov A.D., Konev D.V., Antipov A.E., Vorotyntsev M.A. Hydrogen-bromate flow battery: can one reach both high bromate utilization and specific power? // J. Solid State Electrochem. –2019. –№23. –С. 3075-3088.
3. Chinannai M.F., Ju H. Analysis of performance improvement of hydrogen/bromine flow batteries by using bromate electrolyte // Int. J. Hydrog. Energy. – 2021. –46. –№26. – С. 13760-13774.
4. Pichugov R.D., D.V. Konev, M.M. Petrov, A.E. Antipov, P.A. Loktionov, L.Z. Abunaeva, A.A. Usenko, M.A. Vorotyntsev. Electrolyte Flow Field Variation: A Cell for Testing and Optimization of Membrane Electrode Assembly for Vanadium Redox Flow Batteries // ChemPlusChem. –2020. –№85. –С. 1919-1927.

УДК 547.458.81:547.867.4

Ковш А.В., Лукашов Н.И., Горбунова И.Ю.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

Ковш Анастасия Витальевна – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; kovsh.nastya@mail.ru;

Лукашов Николай Игоревич – аспирант 1-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; n.lukashov@yandex.ru;

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

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

*Ученые в последнее время находятся в поисках новых методов растворения целлюлозы. Одним из таких является «лиоцелл-процесс». Существует большой недостаток исследования реологических свойств растворов целлюлозы. В работе проведено изучение реологических свойств растворов целлюлозы и N-метилморфолин-N-оксида (NMMO) различной концентрации с добавлением антиоксиданта (пропил галлат) при статическом и динамическом сдвигах. Выявлены зависимости реологических свойств от концентрации растворов.*

*Ключевые слова: целлюлоза, N-метилморфолин-N-оксид (NMMO), статический сдвиг, динамический сдвиг, работа тиксотропии.*

## STUDY OF THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CELLULOSE SOLUTIONS IN N-METHYLMORPHOLINE-N-OXIDE

Kovsh A.V., Lukashov N.I., Gorbunova I.Y.

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

*Scientists have recently been looking for new methods for dissolving cellulose. One of these is the «lyocell-process». There is a great lack of research on the rheological properties of cellulose solutions. In this work, we studied the rheological properties of solutions of cellulose and N-methylmorpholine-N-oxide of various concentrations with the addition of an antioxidant (propyl gallate) at static and dynamic shears. Dependences of rheological properties on the concentration of solutions have been revealed.*

*Keywords: cellulose, N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO), static shear, dynamic shear, work of thixotropy.*

### Введение

Целлюлоза - самый распространённый источник природного полимера. Однако, ее использование ограничено из-за плохой технологичности, что происходит из-за неплавкости и слабой растворимости целлюлозы. В настоящее время хорошо известен процесс производства вискозного волокна, который является широко используемым методом обработки целлюлозы. Однако, этот процесс идет на убыль из-за проблем загрязнения, связанных с токсичностью растворителя. Были проведены многочисленные исследования для разработки нетоксичной и легко растворяющейся системы целлюлозы.

Поскольку у целлюлозы температура плавления выше температуры деструкции, перерабатывать из расплава ее нельзя, для ее обработки требуется либо гомогенная химическая модификация, либо растворение. Таким образом, поиск новых процессов очень важен и значительный интерес вызывают, в частности, растворы, состоящие из целлюлозы и N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO). Наиболее чистым с точки зрения экологии процессом переработки древесной целлюлозы в волокна, является получение прядильных растворов целлюлозы в полярном органическом растворителе донорного типа NMMO. Экологическая чистота

процесса обусловлена высокой степенью регенерации NMMO и отсутствием продуктов распада. Такой процесс получил наименование «лиоцелл – процесс».

Волокна, сформованные по такому процессу, характеризуются упорядоченной структурной организацией (высокой степенью кристалличности и ориентации). Производство волокон лиоцелл из растворов целлюлозы и NMMO началось несколько лет назад [1,2].

Ученые продемонстрировали, что система целлюлоза-NMMO образует истинный раствор. Однако, было опубликовано мало реологических исследований таких растворов, которые обладают низкой стабильностью и высокой тенденцией к обмену воды с окружающим воздухом. Таким образом, существует большой недостаток данных о реологическом поведении растворов целлюлозы и NMMO.

### Особенности переработки целлюлозы

Целлюлоза или клетчатка (от лат. cellula - клетка) — органическое соединение, углевод, полисахарид с формулой  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Целлюлоза является полиспиртом, содержащим одну первичную и две вторичных гидроксильных групп. Наличие гидроксильных групп определяет возможность

образования водородных связей: одной межмолекулярной и двух внутримолекулярных [3].

В связи с тем, что целлюлоза деструктурирует быстрее, чем плавится, ее модифицируют или растворяют и перерабатывают из растворов. Для растворения целлюлозы необходимо разрушить сильные водородные связи между цепями макромолекул, переводя полимер в высокоэластическое состояние и облегчив тем самым доступ растворителя к функциональным группам целлюлозы.

#### Растворение целлюлозы в ионных жидкостях

Наиболее перспективным новым классом растворителей целлюлозы являются оксиды третичных аминов. Среди них самым эффективным растворителем целлюлозы является NMMO.

Донорные свойства NMMO определяются присутствием в их молекулах двух гетероатомов — N и O. Различие в электроотрицательности атомов азота и кислорода, т.е. способности притягивать электроны, обеспечивает высокий координационный момент связи N → O [4]. Структурная формула NMMO представлена на рисунке 1.

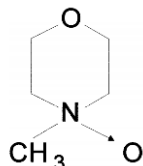


Рис. 1. Структурная формула N-метилморфолин-N-оксида

Кристаллогидратные формы характеризуются различным содержанием воды и, соответственно, различной растворяющей способностью по отношению к целлюлозе. Так, при содержании воды в NMMO более 28% (бигидратная форма NMMO, температура плавления  $T_m = 38^\circ\text{C}$ ) NMMO способен вызывать только набухание целлюлозы. Наиболее широко используется моногидратная форма NMMO (содержание воды 13,3%,  $T_m = 76^\circ\text{C}$ ), сочетающая достаточно высокую растворяющую способность со сравнительно низкой температурой плавления. Дальнейшее уменьшение содержания воды в NMMO, сопровождающееся повышением его температуры плавления ( $T_m$  ангидрида NMMO =  $182^\circ\text{C}$ ), приводит к еще большему возрастанию его растворяющей способности. Однако, реализовать

высокую реакционную способность ангидридной формы NMMO практически невозможно из-за близости температуры плавления к температуре деструкции NMMO [5].

Процесс растворения целлюлозы в NMMO не является химическим процессом, а имеет физическую природу, то есть протекает за счет сольватации макромолекул целлюлозы NMMO [6].

Получение растворов целлюлозы в NMMO возможно с помощью традиционного или прямого способов растворения. В данной работе использовался способ прямого растворения. В основе способа лежит принцип взаимодействия целлюлозы с расплавом моногидрата NMMO [7].

#### Измерение реологических свойств

Изучение реологических свойств растворов целлюлозы производилось на модульном реометре Anton Paar MCR 302 при температуре  $90^\circ\text{C}$ . Измерения проводились в режиме постоянного и периодического сдвига. В режиме постоянного сдвига скорость сначала увеличивали от  $0,1$  до  $100\text{ c}^{-1}$ , после чего снижали скорость до  $0,1\text{ c}^{-1}$ . В режиме периодического сдвига изучали зависимость модуля накопления и модуля потерь от частоты колебаний.

#### Обсуждение результатов

Для получения волокон на основе растворов целлюлозы очень важное значение имеют реологические характеристики этих растворов, поэтому в данной работе было проведено исследование поведения растворов следующих концентраций: 7%, 9%, 10%, 11%, 13% содержащих 0,1% пропилгаллата (ПГ) и без него (рис. 2).

Для стабильного формования волокна важно, чтобы раствор при выходе из фильеры проявлял значительные упругие свойства. В данной работе упругие свойства раствора оценивались по положению точки кроссовера. На рисунках 2 и 3 представлены кривые, полученные при изучении свойств раствора методом периодического сдвига. Можно заметить, что чем больше содержание целлюлозы в растворе, тем при меньшей частоте наблюдается точка кроссовера и выше значение модулей накопления и потерь в этой точке.

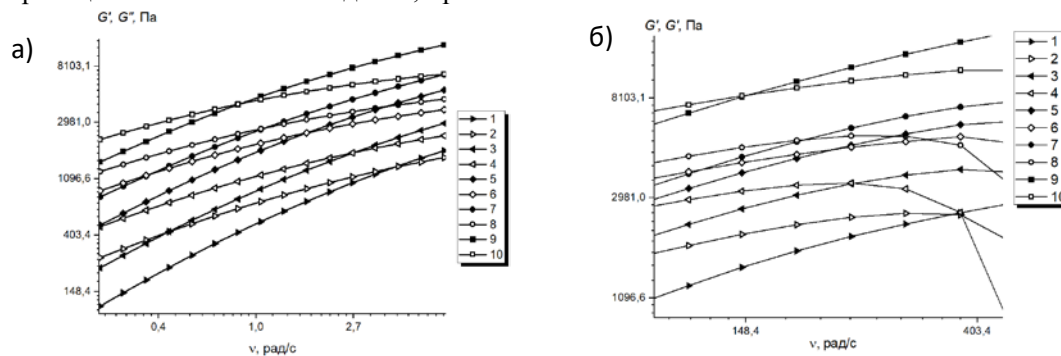


Рис. 2. Зависимость модулей накопления и потерь от частоты для растворов целлюлозы с ПГ (а) и без ПГ (б): 1 – 7% G', 2 – 7% G'', 3 – 9% G', 4 – 9% G'', 5 – 10% G', 6 – 10% G'', 7 – 11% G', 8 – 11% G'', 9 – 13% G', 10 – 13% G''

Информацию по структуре физической сетки зацеплений в растворе может дать петля гистерезиса (рис. 4), получающаяся при исследовании растворов целлюлозы при постоянном сдвиге. Гистерезис вязкости в полимерах – физическое явление, заключающееся в запаздывании изменения свойств полимерного материала в ответ на изменяющиеся внешние воздействия. При прекращении внешнего воздействия полимер и его растворы могут проявлять остаточные свойства.

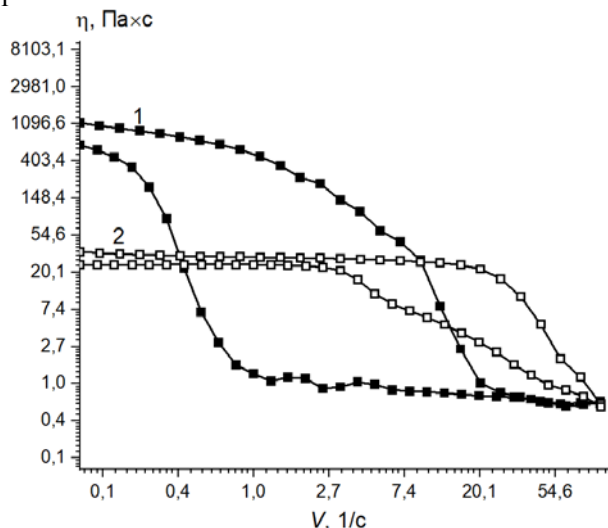


Рис. 3. Зависимость вязкости от скорости сдвига. Концентрация целлюлозы в растворе 7%:  
1 – с ПГ, 2 – без ПГ

Физический смысл гистерезиса заключается в несовпадении кривых увеличения и уменьшения скорости сдвига, так как физическая структура, которая разрушилась (при увеличении скорости сдвига), и восстановилась (при уменьшении скорости сдвига) при маленьких скоростях. Исходя из эксперимента видно, что петля гистерезиса растет с увеличением концентрации и введением стабилизатора (рис.4).

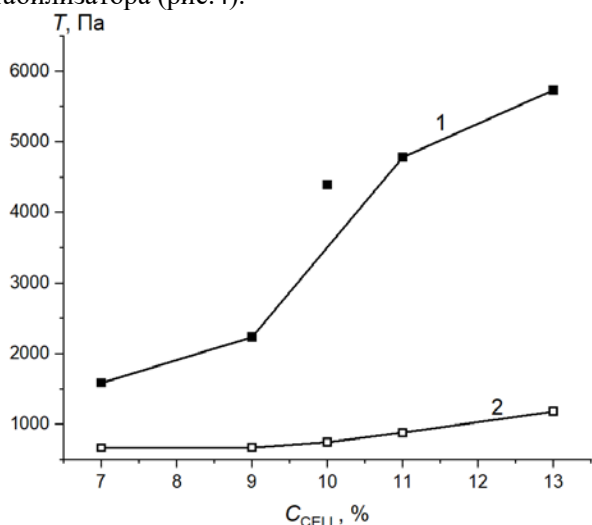


Рис. 4. Зависимость работы тиксотропии от концентрации целлюлозы для растворов:  
1 – с ПГ, 2 – без ПГ

Анализируя рисунки 3 и 4, можно сделать вывод о том, что работа тиксотропии растет с увеличением концентрации и введением стабилизатора. Показано, что чем больше работа тиксотропии, тем больше развита сетка физических связей, что позволяет получать более прочную структуру материала.

### Заключение

Таким образом, реологические свойства растворов целлюлозы нелинейно зависят от концентра полимера в растворе, при этом упругие характеристики растворов значительно возрастают при введении в него 0,1% пропилгаллата. Частота, при которой достигается точка кроссовера, уменьшается по мере увеличения концентрации целлюлозы в растворе как для раствора с ПГ, так и без него. Значение модулей накопления ( $G'$ ) и потерь ( $G''$ ) увеличивается по мере увеличения концентрации раствора как для раствора с ПГ, так и без него. Также с введением в раствор стабилизатора повышается работа тиксотропии, следовательно, пропилгаллат влияет на образование сетки зацеплений в растворе.

### Список литературы

- Blachot J., Brunet N., Navard P., Cavaille J. Rheological behavior of cellulose/monohydrate of n-methylmorpholine n-oxide solutions Part 1: Liquid state // Rheol. Acta. –1998. –№ 37. –P.107–114.
- Макаров И.С. Структура и свойства многокомпонентных растворов на основе целлюлозы и формируемых из них волокон и пленок: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук/к.х.н. 02.00.06.- Учреждение Российской академии наук Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, М., 2011. –139с.
- Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983. – 296с.
- Collier, B.J., Dever, M., Petrovan, S., Collier, J.R., Li, Z., Wei, X., Rheology of lyocell solutions from different cellulose sources // Journal of Polymers and the Environment. –2000. –№8.–P.151-154.
- Голова Л.К. Новое целлюлозное волокно лиоцелл // Российский Химический Журнал. – 2002. –№ XLVI, № 1. –С. 49-57.
- Борисова Т.Н., Афанасьева Н.В., Бурштейн Л.Л., Бородин О.Е., Голова Л.К. // Высокомолекулярные соединения. –1993. –35А. –№ 8. –С. 1326- 1330.
- L.K., Borodina O.E., Kuznetsova L.K., Lyubova T.A. The solidphase MMO process. // Fibre Chemistry. – 2000. –V. 32. –№ 4. –P. 243-251.

УДК 678.686.046

Константинова А. О., Юдаев П. А., Чистяков Е. М.

## ЭПОКСИДНЫЕ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АМИНОФОСФАЗЕНАМИ

Константинова Анастасия Олеговна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; [nastya-konstantinowa@bk.ru](mailto:nastya-konstantinowa@bk.ru)

Юдаев Павел Александрович – аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

*В статье рассмотрены эпоксидные композиции на основе низковязкой эпоксидной смолы DER-354 и изофорондиаминa с различным содержанием в нём аминоксодержащего арилоксифосфазена. Установлено повышение огнестойкости эпоксидной смолы с увеличением содержания фосфазена в композиции, что обусловлено синергизмом фосфора и азота фосфазенового кольца. Водопоглощение и водостойкость композиций удовлетворяли требованиям, предъявляемым к напольным покрытиям.*

*Ключевые слова: фосфазены, эпоксидные смолы, водопоглощение, водорастворимость, огнестойкость*

## EPOXY RESINS MODIFIED WITH AMINOPHOSPHAZENES

Konstantinova A.O., Yudaev P.A., Chistyakov E.M.

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

*The article discusses epoxy compositions based on low-viscosity epoxy resin DER-354 and isophorondiamine with different content of the amino-containing aryloxyphosphazene in it. The increase of epoxy resin fire resistance with the increase of phosphazene content in the composition was found to be due to the synergism of phosphorus and nitrogen of phosphazene ring. Water absorption and water resistance of the compositions met the requirements for floor coatings.*

*Key words: phosphazenes, epoxy resins, water absorption, water solubility, fire resistance*

### Введение

Эпоксидные смолы широко используются в качестве высокоэффективных покрытий, заливочных и инкапсулирующих материалов, клеев, применяемых при высоких температурах, корпусов в аэрокосмической промышленности, электронике, автомобилестроении, композиционных материалов, армированных волокнами [1]. Эпоксидные смолы обладают прекрасными электрическими свойствами, низкой усадкой, влагостойкостью и термостойкостью. Зачастую используются эпоксидные смолы на основе глицидиловых эфиров, например, диглицидилового эфира бисфенола А, и новолачные смолы [2].

Использование эпоксидных смол позволяет достичь высокой плотности сшивки при изготовлении формовочных изделий и получить отличные механические, электрические свойства, а также термо- и влагостойкость клеев на их основе для сборки интегральных микросхем [3].

Эпоксидные смолы имеют низкую трещиностойкость, высокую хрупкость и являются горючими. Для придания негорючести эпоксидным смолам зачастую используют галогенсодержащие соединения, при горении композиций, на основе которых выделяется едкий дым и высокотоксичные галогенированные дибензодиоксины и дибензофураны, наносящие непоправимый вред здоровью человека и окружающей среде [4]. Отвердители на основе фосфазенов являются альтернативой галогенсодержащим антипиренам-

модификаторам, поскольку модифицированные ими композиции при горении не выделяют токсичных веществ, а даже повышают физико-механические свойства эпоксидных смол [5,6]. Большинство арилоксифосфазенов – кристаллические твердые вещества, имеющие низкую вязкость расплава, что помогает поддерживать низкую вязкость модифицированной эпоксидной смолы и позволяет создавать однородные эпоксидные композиции [7]. Фосфазены выступают как поглотители радикалов в газовой фазе и высвобождают в газовую фазу негорючие газы, такие как азот и аммиак, что снижает скорость горения композиций. Так, например, эпоксидная смола ЭД-20, модифицированная гекса-аминофеноксидтрифосфазеном, показывает одну из высших категорий сопротивления горению ПВ-1 [8].

Распространенным арилоксифосфазеном является три(о-фенилендиамин)циклотрифосфазен, который получают по реакции нуклеофильного замещения атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене на о-фенилендиамин [9]. Отвержденная эпоксидная композиция на его основе является огнестойкой, соответствует стандарту UL 94 (рейтинг V-0) и имеет значение кислородного индекса 34,5 %. Кроме того, за счет более короткого времени гелеобразования, высокой температуры стеклования и наличия свободных аминогрупп процесс отверждения протекает быстро. Вышеуказанные характеристики способствуют

потенциальному применению данной композиции для интегральных схем.

В работе [10] гексатиазоламиноциклотрифосфазен был использован в качестве антипирена для эпоксидно-диановой смолы ДГЭБА. Композиция, содержащая 5 мас. % фосфазена, успешно прошла тест на вертикальное горение UL-94. Кроме того, наблюдался рост предельного кислородного индекса от 27,5 до 28,8 % с увеличением содержания модификатора от 3 до 7 мас. %. Эпоксидные композиции, содержащие 9 мас. % фосфазена на основе N-аминоэтилпиперазина и гексахлорциклотрифосфазена, также обладали огнестойкостью [11].

В качестве отвердителя эпоксидной смолы может быть использована система из гексахлорциклотрифосфазена и диаминодифенилсульфона, с предварительным снижением функциональности фосфазена до двух. Так как диаминодифенилсульфон – дифункциональный реагент, в работе [12] для замещения двух атомов хлора в гексахлорциклотрифосфазене использовали бинафталат натрия и только после этого добавляли диаминодифенилсульфон. Эпоксидная композиция обладала улучшенными огне-, термо- и влагостойкостью. Коксовый выход составил 64 % при температуре 800°C.

### Экспериментальная часть

Методы исследования.

Температуры стеклования определены с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе NETZSCH DSC 204F1 Phoenix 240-12-0156-L при скорости нагревания 10 К/мин в токе азота. Испытания на огнестойкость проводили по ГОСТ 28157–2018. Водопоглощение определяли по ГОСТ 4650–2014. Водорастворимость определяли по ГОСТ 21513–76.

Методики синтезов.

DER-354 предварительно вакуумируют при 40°C в течение 2 часов, далее к ней добавляют отвердитель в соответствии с таблицей 1 и перемешивают до однородной массы при температуре 25°C. Затем готовую массу заливают в форму для отверждения и помещают в термощкаф, выдерживают сутки при 25°C и доотверждают при 120°C в течение 4 часов.

Таблица 1. Рецептуры композиций на основе DER-354 и фосфазенсодержащего отвердителя

Масса DER-354, г	Масса отвердителя, г	Содержание модификатора в отвердителе, мас. %
6,02	1,5	0
5,63		10
5,31		20
5,03		30

### Обсуждение результатов

Как видно из таблицы 2, скорость горения композиций на основе эпоксидной смолы DER-354 с увеличением содержания модификатора уменьшается, что объясняется однородностью компонентов и увеличением содержания фосфора в отвержденной композиции. Кроме того, при проведении данного испытания не наблюдалось вспышек пламени. Таким образом, образцы на основе аминофосфазена являются самозатухающими.

Таблица 2. Результаты испытания на стойкость к горению отвержденных эпоксидных композиций

Содержание модификатора в отвердителе, мас. %	Скорость горения, мм/мин
0	17
10	15
20	15
30	10

С увеличением содержания модификатора в отвержденных композициях температура стеклования возрастает (рис. 1) за счет повышения плотности сшивки композиции. Однако, при 30 мас. % содержания фосфазена в отвердителе вязкость препятствует получению однородной системы, и температура стеклования снижается до 90°C.

Для изготовления напольных покрытий отвержденные композиции на основе эпоксидных смол должны обладать водостойкостью. Гидрофильность эпоксидных систем за счет наличия оксиранового кольца приводит к снижению эксплуатационных и прочностных характеристик [13], в том числе температуры стеклования [14]. Поэтому исследовали влияние содержания модификатора на показатели водопоглощения отвержденных систем.

Оценку водостойкости отвержденных образцов проводили после воздействия 50 % влажности в течение 48 ч. Водопоглощение всех образцов составило менее 1 %, что свидетельствует о получении однородной системы и хороших эксплуатационных характеристиках.

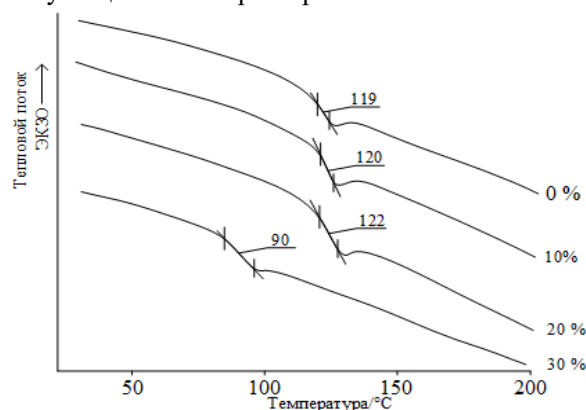


Рис. 1. Кривые ДСК эпоксидной смолы DER-354, отвержденной азометиновым производным на основе изофорондиамин и гекса-(*n*-формилфенокси)-циклотрифосфазена

Низкая водорастворимость (менее 0,1 %) свидетельствует об отсутствии непрореагировавших аминогрупп, которые способны образовывать водородные связи с молекулами воды.

### Заключение

Установлено, что с увеличением содержания фосфазенового модификатора в композиции на основе эпоксидной смолы DER-354 ее огнестойкость повышается, что, вероятно, обусловлено синергизмом атомов фосфора и азота фосфазенового цикла. Температура стеклования эпоксидной смолы при добавлении 10 и 20 мас. % модификатора также возрастала, но при увеличении его содержания до 30 мас. % снижалась из-за высокой вязкости системы. В дальнейшем планируется исследовать влияние модификатора на адгезию, прочность при растяжении и сжатии, усадку эпоксидных композиций.

### Список литературы

1. Varley R. J. et al. Effect of aromatic substitution on the cure reaction and network properties of anhydride cured triphenyl ether tetraglycidyl epoxy resins //Polymers for Advanced Technologies. – 2019. – Т. 30. – № 6. – С. 1525-1537.
2. Bekhta A., Hsissou R., Elharfi A. Evaluation of Mechanical compressive strength of cementitious matrix with 12% of IER formulated by modified polymer (NEPS) at different percentages //Scientific Reports. – 2020. – Т. 10. – № 1. – С. 1-8.
3. Нгуен В.Н. Функциональные олигомерные арилоксициклотрифосфазены и полимерные композиты на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. 124 с.
4. Zaikov G. E., Lomakin S. M. Ecological Issue of Polymer Flame Retardancy //Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Т. 86. – С. 2449-2462.
5. Gu X. et al. Synthesis and Characterization of a Novel Curing Agent for Epoxy Resin Based on Phosphazene Derivatives //Journal of Macromolecular Science, Part A. – 2010. – Т. 47. – С. 828-832
6. Chistyakov E. M. et al. Curing of Epoxy Resin DER-331 by Hexakis (4-acetamidophenoxy) cyclotriphosphazene and Properties of the Prepared Composition //Polymers. – 2019. – Т. 11. – № 7. – С. 1191.
7. Seraji S. M. et al. Phosphazene as an effective flame retardant for rapid curing epoxy resins//Reactive and Functional Polymers. – 2021. – Т. 164. – № 104910.
8. Terekhov I. V. et al. Hexa-para-aminophenoxy cyclotriphosphazene as a curing agent/modifier for epoxy resins //International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42. – № 7. – С. 31-34.
9. Yang M. S., Liu J. W., Li L. K. Synthesis of phosphazene flame retardant and its application in epoxy molding compound for large-scale integrated circuit packaging //Advanced Materials Research. – 2011. – Т. 216. – С. 474-478.
10. Ning K., Zhou L. L., Zhao B. A novel aminothiazole-based cyclotriphosphazene derivate towards epoxy resins for high flame retardancy and smoke suppression //Polymer Degradation and Stability. – 2021. – Т. 190. – № 109651.
11. Yang G. et al. Synthesis of a novel phosphazene-based flame retardant with active amine groups and its application in reducing the fire hazard of Epoxy Resin //Journal of hazardous materials. – 2019. – Т. 366. – С. 78-87.
12. Huang X. et al. Preparation of heat-moisture resistant epoxy resin based on phosphazene //Journal of Applied Polymer Science. – 2013. – Т. 130. – № 1. – С. 248-255.
13. Abdelkader A. F., White J. R. Water absorption in epoxy resins: The effects of the crosslinking agent and curing temperature //Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Т. 98. – С. 2544-2549.
14. Хмельницкий В. В. и др. Исследование влияния эпоксидных смол различного строения на свойства бензоксазинового мономера ВА-а и их сополимеров //Труды ВИАМ. – 2020. – № 1. – С. 38-46.

УДК 541.61.614

Костандян Е.С., Сатаева А.Р., Цырульников С.А., Шпорта Е.Ю., Дятлов В.А.

**ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА ПРОДУКТЫ ГОМОГЕННОГО ПЕРИОДАТНОГО ОКИСЛЕНИЯ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Костандян Ева Самвеловна – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; evvkosti12@gmail.com.

Сатаева Анжелика Ринатовна – студент 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; anzhesata@mail.ru.

Дятлов Валерий Александрович – доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии пластических масс; dyatlov.va@mail.ru.

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

Цырульников Сергей Александрович – кандидат химических наук, научный сотрудник;

Шпорта Елена Юрьевна – кандидат химических наук, научный сотрудник;

НИЦЭМ им. Н.Ф.Гамалеи, Россия, Москва, 123098, ул. Гамалеи, 18.

*В статье рассмотрено влияние pH среды на молекулярную массу диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы, полученной периодатным окислением карбоксиметилцеллюлозы.**Ключевые слова: полисахариды, периодатное окисление карбоксиметилцеллюлозы, диальдегидкарбоксиметилцеллюлоза, буферные растворы, гель-проникающая хроматография.***THE EFFECT OF pH ON THE PRODUCTS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE HOMOGENEOUS PERIODATE OXIDATION**Kostandyan E.S.<sup>1</sup>, Sataeva A.R.<sup>1</sup>, Dyatlov V.A.<sup>1</sup>, Tsyurulnikov S.A.<sup>2</sup>, Shporta E.Y.<sup>2</sup><sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation<sup>2</sup> The Gamaleya National Center of Epidemiology and Microbiology, Moscow, Russian Federation*The article discusses the influence of the pH on the dialdehydecarboxymethylcellulose molecular weight during periodate oxidation by viscosimetry and size exclusion chromatography.**Key words: polysaccharides, periodate oxidation of carboxymethylcellulose, dialdehydecarboxymethylcellulose, buffer solutions, size exclusion chromatography.***Введение**

При создании новых высоковязких трансдермальных терапевтических систем и легко удаляемых адгезивов большой интерес представляет карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Основным ее недостатком, затрудняющими широкое применение, является отсутствие в структуре макромолекулы сайтов, удобных для химического связывания физиологически активных веществ. Наиболее эффективным способом их создания является

периодатное окисление полисахаридов (реакция Малапрада) [1], что показано на схеме 1.

Окислению подвергаются углерод-углеродные связи между двумя vicinalными гидроксильными группами ангидроглюкозных звеньев с образованием диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы (ДАКМЦ) [2]. Одновременно с основным процессом протекает гидролитическое расщепление окисленных звеньев с соответствующим снижением молекулярной массы полимера (схема 1).

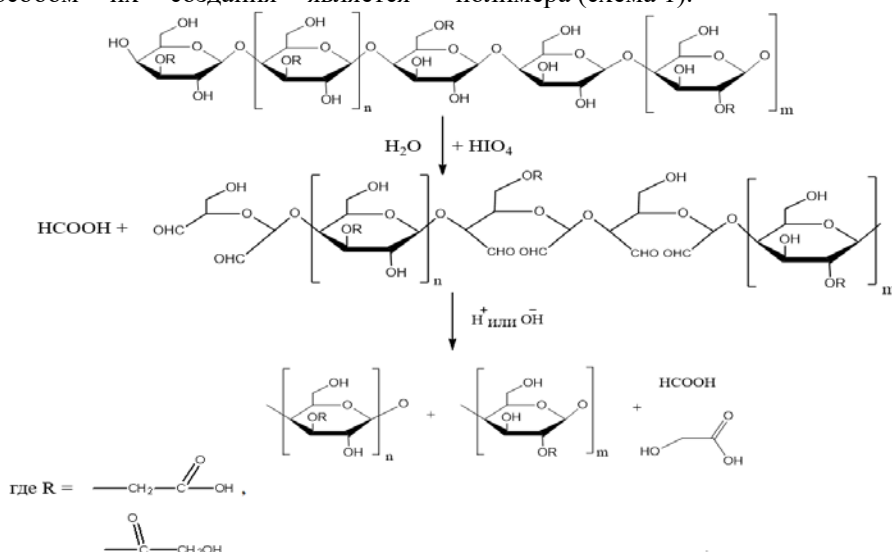


Схема 1. Схема окисления карбоксиметилцеллюлозы с последующим гидролитическим расщеплением по окисленным звеньям



### Экспериментальная часть

В настоящей работе методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) с двойным детектированием изучено влияния pH среды на молярное содержание окисленных звеньев и молекулярно-массовые характеристики продуктов исчерпывающего окисления КМЦ периодной кислотой. Хроматографирование проводили на колонке, заполненной гелевым сорбентом на основе гидроксиэтилметакрилата (Ultrahydrogel) с линейной калибровкой по декстрану без аппроксимации полиномой третьей степени. Маркерный раствор для определения рабочего объема колонки  $V_0$  и  $V_{полн}$  состоял из смеси 2 мг глюкозы и 2 мг голубого декстрана T2000 в 1 мл воды (рис.1).

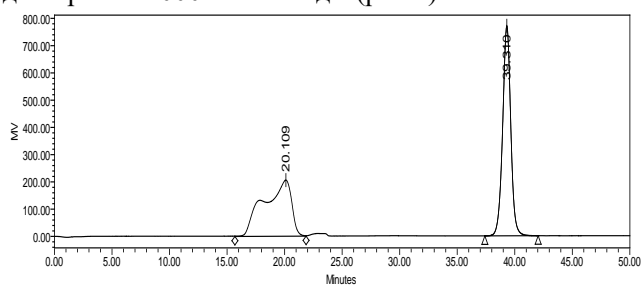


Рис. 1. Маркерная гель-хроматограмма

Все исследованные образцы диальдегидкарбоксилцеллюлозы имеют похожий общий вид кривых молекулярно-массового распределения (рис. 2). Исследования, проведенные методом двойного детектирования с использованием RI и диодно-матричного UV-Vis детекторов, показали, что фракции однородны и имеют близкий состав по удельному содержанию хромофорных карбонильных групп в цепи. Все пробы содержат две полярные низкомолекулярные примеси (рис.2), взаимодействующие с материалом колонки и имеющие объем элюции больше  $V_{полн}$  (19 мл). На основании предыдущих исследований, мы можем утверждать, что это пики примесей муравьиной и гликолевой кислот. Это соответствует общей схеме окисления с последующим гидролизом и образованием гликолевой и муравьиной кислот в процессе реакции (схема 1). Это трудноотделимые от полимера примеси. Даже длительный диализ с использованием самых разнообразных диализных мембран не позволил полностью удалить их из образца. Это может быть связано с образованием

водородных связей низших органических кислот как с ДАКМЦ, так и друг с другом.

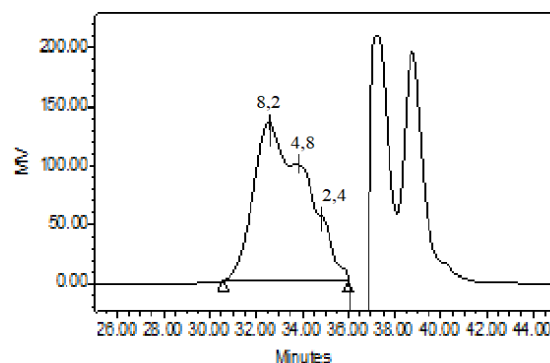


Рис. 2. Гель-хроматограмма образцов ДАКМЦ

Обнаружено, что в ходе реакции происходит существенное снижение молекулярной массы КМЦ, при этом, несмотря на различные механизмы окисления и гидролиза в кислых и щелочных условиях, протекание реакции привело к образованию близких по молекулярной массе и полидисперсности продуктов (Таблица 1). На гель-хроматограммах в условиях детектирования концентрационным RI детектором наблюдается эффективное разделение обоих образцов ДАКМЦ на три фракции.

При гель-проникающей хроматографии загрязненных образцов кислоты способны связываться с гидроксильрованным полиметакрилатным гелем с образованием трудноразрушаемых водородных связей. Это приводит к увеличению времени удерживания и объема элюции выше значения  $V_{полн}$  колонки. Для этих соединений не удалось найти элюент, позволяющий реализовать условия разделения по гидродинамическим объемам молекул и полностью заблокировать сорбционные взаимодействия. Трехмодальная гель-хроматограмма ДАКМЦ также может являться результатом появления в полимере фракций с разным удельным содержанием карбоксильных групп в условиях неполного подавления комплексообразования за счет образования водородных связей с материалом геля колонки.

Математическая обработка с использованием аппроксимации пиков Гауссовыми кривыми в программе ACDLabs позволяет определить пиковую молекулярную массу каждой из них (Таблица 2).

Таблица 1. Результаты расчета значений молекулярных масс и полидисперсности образцов ДАКМЦ

Образец	$M_n$	$M_w$	$M_p$	Полидисперсность	Условия хроматографирования
КМЦ 7MF- боратный буфер pH=8,7	4330	6540	8230	1,51	Фосфатный буферный раствор, NaOH
КМЦ 7MF- ацетатный буфер pH=3,7	4320	6570	8250	1,52	Фосфатный буферный раствор, NaOH
КМЦ 7MF- боратный буфер pH=8,7	4610	7010	8560	1,52	Фосфатный буферный раствор, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
КМЦ 7MF- ацетатный буфер pH=3,7	4480	6910	8450	1,54	Фосфатный буферный раствор, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Таблица 2. Пиковые молекулярные массы образцов ДАКМЦ, полученных в разных условиях

Образец	$M_p$	$M_p$	$M_p$	Условия хроматографирования
КМЦ 7MF- боратный буфер pH=8,7	8,2	4,8	2,4	Фосфатный буферный раствор, NaOH
КМЦ 7MF- ацетатный буфер pH=3,7	8,2	4,6	2,4	Фосфатный буферный раствор, NaOH
КМЦ 7MF- боратный буфер pH=8,7	8,6	4,9	2,4	Фосфатный буферный раствор, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
КМЦ 7MF- ацетатный буфер pH=3,7	8,4	4,9	2,3	Фосфатный буферный раствор, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Следует заметить, что в результате исследований, проведенных ранее, было показано, что исходная КМЦ является весьма неоднородным полимером со статистическим распределением заместителей и представляет собой сложную смесь полисахаридов, отличающихся по строению основной полимерной цепи. Компания производитель специфицирует содержание карбоксиметильных заместителей в пределах 70 на каждые 100 ангидроглюкозных звеньев целлюлозы. В свою очередь, заместители распределены между тремя основными сайтами, находящимися у углеродов 2, 3 и 6 ангидроглюкозных звеньев в соотношении 40:20:40 на 100 замещенных звеньев соответственно. Так как в реакциях окисления могут принимать участие только звенья, не содержащие заместители в положениях 2 и 3, то предельное содержание диальдегидных фрагментов в цепи может составлять не более 60 звеньев на каждую сотню ангидроглюкозных единиц. Однако, экспериментально определенное значение их содержания во фракции с молекулярной массой 8 кДа составляет 72 звена на каждые 100 АГЕ. Вероятнее всего, это связано с тем, что в результате окисления и последующего гидролитического расщепления происходит обогащение

низкомолекулярных фракций полимера фрагментами, не содержащими карбоксиметильных групп и способными к взаимодействию с окислителем. С этим же связано появление в образце фракций, отличающихся по молекулярной массе и плотности анионного заряда в макромолекулах.

#### Заключение

Таким образом, неоднородность химической структуры исходной карбоксиметилцеллюлозы играет определяющую роль в результатах исчерпывающего окисления полимера с последующим гидролизом. Независимо от pH среды в результате реакции образуются практически идентичный набор продуктов.

#### Список литературы

1. Dyatlov V. A. et al. Study of the chemical structure of dialdehyde carboxymethyl cellulose produced by periodate oxidation under different conditions //International Polymer Science and Technology. – 2015. – Т. 42. – №. 4. – С. 19-26.
2. Гумникова В.И. Синтез диальдегиддекстрана и диальдегидкарбоксиметилцеллюлозы и их химические превращения: дис...канд.х.н.: 02.00.06 – РХТУ, Москва, 2014. – 137 с.

УДК 667.6

Кук Х.Г., Федякова Н.В., Щербина А.А.

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭМАЛИ ХВ-1120 АМИНОСИЛАНОМ

Кук Христофор Герман – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; kuk.khristofor@inbox.ru.

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

Щербина Анна Анатольевна – доктор химических наук, доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

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

*Статья посвящена исследованию возможности повышения адгезии серийно выпускаемой эмали ХВ-1120 посредством её модифицирования аminosилановым аппретом марки АГМ-9. Приведены результаты сравнительных нормативных испытаний исходных и модифицированных лакокрасочных покрытий. Предложен метод применения модифицированной эмали ХВ—1120 в качестве самогрунтующейся, исключающий стадию грунтования поверхности, являющейся обязательной при рекомендуемом её применении.*

*Ключевые слова: химия пленкообразующих веществ, модификация лакокрасочных материалов, лакокрасочные покрытия, адгезия, эмаль ХВ-1120.*

### MODIFICATION OF ENAMEL XB-1120 WITH AMINOSILANE

Cook C.G., Fedyakova N.V., Shcherbina A.A.

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

*The article introduces research in the field of chemical technology of film-forming substances, in particular, studies were conducted with enamel XB-1120 green. A new method of applying enamel XB—1120 is proposed, which excludes the stage of surface preparation, which is necessary for its usual use. A number of experiments were carried out, the technological and technical properties of enamel were compared with the addition of the AGM-9 modifier and without. Special attention is paid to the adhesion of the paint coating, its strength and stability of the paint material.*

*Keywords: chemistry of film-forming substances, modification, paint coatings, adhesion, enamel XB-1120.*

#### Введение

Среди различных классов лакокрасочных материалов (ЛКМ), применяемых в специальном машиностроении, химической, горной, сельскохозяйственной и других отраслях промышленности, в настоящее время особенно востребованы быстросохнущие материалы, одним из которых является эмаль ХВ-1120. Она представляет собой суспензию окиси хрома пигментной в растворе пластифицированной перхлорвинилового смолы в органических растворителях и предназначена в качестве финишного покрытия для защиты предварительно загрунтованных стальных и алюминиевых поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям.

Эмаль ХВ-1120 выпускается по ТУ 6-10-1227-77 [1] в единственном цветовом исполнении – зелёном без нормирования оттенка. В графе «Технические требования» Технических условий для покрытий на её основе кроме цвета нормируются только два показателя: внешний вид плёнки (однородная поверхность без посторонних включений) и прочность при изгибе (не более 5 мм).

Известно, что помимо атмосферостойкости, лакокрасочные покрытия (ЛКП) на основе эмали ХВ-1120 влагостойки, износостойки и устойчивы к воздействию кислых сред. Однако, покрытие эмали имеет очень низкую адгезию к непористым поверхностям (сталь, алюминий, стекло) и низкий

экологический индекс, обусловленный резким запахом токсичных органических соединений, характерным для дуста - трихлорметилдихлорфенилметана (продукта ДДТ), длительное время сохраняющийся у высохших покрытий из-за низкой скорости улетучивания.

Требования по оптимизации окрасочных работ, предусматривающих сокращение технологических операций и формирование покрытий в виде грунт-эмалей (самогрунтующихся ЛКМ), обуславливает разработку новых методов применения традиционных ЛКМ путем их модификации различными функциональными ингредиентами.

Известно, что одним из способов повышения адгезионной прочности ЛКП к непористым подложкам является их аппретирование аminosилановыми продуктами. Но для этого следует включать в технологический процесс подготовки поверхности операцию её обработки растворами силанов в органических растворителях. Это приводит к дополнительным финансовым и временным затратам.

Поэтому целью данной работы являлось исследование возможности повышения адгезии эмали ХВ-1120 путём её модификации серийно выпускаемым продуктом – 3-аминопропилтриэтоксисиланом (отвердителем эпоксидных смол АГМ-9 ТУ 6-02-724-77 [2]) посредством простого смешения без ухудшения

нормативных характеристик лакокрасочного продукта.

Отвердитель АГМ-9 представляет собой однородную прозрачную бесцветную низковязкую жидкость с лёгким запахом аминов.

Первоначально определяли совместимость эмали с АГМ-9, оптимальную концентрацию аminosилана и стабильность модифицированной лакокрасочной композиции во времени.

Посредством механической гомогенизации на лабораторном диссольтере ЛДУ-3 были приготовлены эмали с концентрацией модификатора от 0 до 6 мас. %, которые наносили методом пневматического распыления на различные подложки в соответствии с методами испытаний, указанными в ТУ, на исходную эмаль ХВ-1120. Толщина сформированных ЛКП была в пределах 25-30 мкм.

Уже при нанесении было выявлено, что при введении АГМ-9, начиная с 3 мас. % и выше, наблюдается неполное смачивание подложки, при этом эффект усиливался по мере повышения концентрации модификатора (рис. 1).

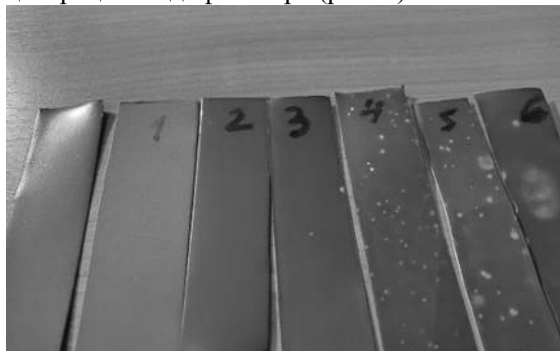


Рис. 1. Внешний вид покрытий на жестяных пластинках при различных концентрациях АГМ-9 в эмали: слева направо 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мас. % соответственно

Также было обнаружено, что введение АГМ-9 в ХВ-1120 приводит к устранению раздражающего запаха эмали и покрытий на её основе, поскольку аминогруппы силана способны связывать свободные атомы хлора, уменьшая его выброс в атмосферу [3,4]. При длительном хранении (более месяца, испытания продолжаются) модифицированной 2 мас. % АГМ-9 эмали в плотно закрытой герметичной таре не происходило нарастания вязкости и других нежелательных процессов.

Адгезию покрытий толщиной 30 мкм определяли на предварительно обезжиренных и зашкуренных шкуркой шлифовальной Rz40 ГОСТ 6456-82 пластинках из малоуглеродистой стали марки 08кп ГОСТ 1050-88 и технического листового алюминия марки АД1 ГОСТ 21631-76 методом решётчатых надрезов по ГОСТ 15140-78. Результаты представлены на рисунках 2 и 3.

Прочность ЛКП при ударе (метод испытания на быструю деформацию ГОСТ Р 53007-2008) определяли на стальных пластинках, окрашенных исходной и модифицированной эмалью, начиная от

высоты падения груза 50 см и до максимальной – 100 см, что показано на рисунке 4. Разрушений не обнаружено.



Рис. 2. Внешний вид покрытий после определения адгезии к стальной подложке: слева – содержание АГМ-9 – 2 мас. %, справа – 0 мас. %



Рис. 3. Внешний вид покрытий после определения адгезии к алюминиевой подложке: слева – содержание АГМ-9 – 0%, справа – 2 мас. %



Рис. 4. Процесс проведения испытания на стойкость ЛКП к кислотному раствору

На рисунке 5 представлен внешний вид покрытий толщиной 30 мкм после испытаний в кислотном растворе в течение 96 часов. Как видно, и

немодифицированное, и модифицированное покрытия остались практически без изменений.



Рис. 5. Внешний вид покрытий после испытаний на устойчивость к кислотной среде: слева содержание АГМ-9 – 2 мас. %, справа – 0 мас. %

Прочность при изгибе (эластичность) покрытий измеряли на шкале гибкости ШГ-1 на жестяных пластинках с различным количеством модификатора (0;1;1,5;2,0;2,5;3;4;5 и 6 мас. %) (рисунок 6).



Рис. 6. Пластинки с ЛКП после проведения испытаний

Все покрытия выдержали испытание на прочность при изгибе без разрушений в соответствии с требованиями Технических условий для эмали ХВ-1120.

Стойкость покрытий к ультрафиолетовому излучению определяли как дополнительный к нормативным показатель на алюминиевых пластинках в течение 10 часов под лампой ультрафиолетового излучения марки ДРТ-400 по ГОСТ 20401-75 со стеклом группы ТС по ГОСТ 21400-75.

После испытаний был измерен цвет покрытия с помощью программы ColourLite в системе RGB и CMYK, результаты которой приведены в Таблице 1.

До испытаний цвет модифицированного покрытия немного превышает исходный по координате желтизны в лакокрасочном покрытии (координата Y немодифицированного ЛКП – 79%, а модифицированного – 94%).

После УФ-облучения немодифицированных и модифицированных покрытий не происходит значительных изменений исходных цветов каждого.

Таблица 1. Цветовые характеристики модифицированных и немодифицированных покрытий

Координаты цвета	Без добавки		АГМ-9, 2 мас. %	
	До УФ	После УФ	До УФ	После УФ
Координаты цвета ЛКП в системе RGB				
R	38	36	32	33
G	57	55	52	53
B	12	10	3	4
Координаты цвета в системе CMYK				
C	33%	35%	38%	38%
M	0%	0%	0%	0%
Y	79%	82%	94%	92%
K	78%	78%	80%	79%

Показано, что немодифицированные покрытия слегка желтеют (координата Y повышается с 79 до 82) и темнеют (координаты R, G, B немного снижаются), а модифицированные, наоборот слегка светлеют (координаты R, G, B незначительно возрастают) без пожелтения (координата Y уменьшается с 94 до 92).

Таким образом, все значения остаются в рамках допустимых. Визуальных изменений практически незаметно.

#### Заключение

Модифицирование эмали отвердителем АГМ-9 приводит к образованию устойчивых адгезионных связей к непористым подложкам и дополнительно повышает её экологический индекс, устраняя токсичный запах сформированных на её основе покрытий.

Эмаль ХВ-1120, модифицированная 3-аминопропилтриэтоксисилоном в концентрации 2 мас. %, может быть рекомендована для применения в качестве одноупаковочного самогрунтового лакокрасочного материала без ухудшения нормативных показателей в соответствии с ТУ 6-10-1227-77.

#### Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. – СПб.: Химиздат, 2016. – 272 с.
2. Патент РФ № 2230068С1, 10.06.200
3. ТУ 6-10-1227-77: Эмаль ХВ-1120. Эмаль одноупаковочная, на основе перхлорвинилового смолы с добавлением пластификатора. Для окраски стальных и алюминиевых поверхностей изделий и оборудования, эксплуатируемых в условиях различных климатических районов.
4. Силаны — модификаторы пигментов и наполнителей [Электронный ресурс]: сайт – URL: [https://www.sofex-silicone.ru/articles/view\\_articles/12](https://www.sofex-silicone.ru/articles/view_articles/12) (дата обращения 10.05.2022).

УДК 547.16.001.73

Ларичкина А.А., Юдаев П.А., Чистяков Е.М.

## СИНТЕЗ ФОСФАЗЕНСОДЕРЖАЩЕГО СТОМАТОЛОГИЧЕСКОГО МОДИФИКАТОРА

Ларичкина Александра Андреевна – студентка бакалавриата 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; sashalar23@gmail.com.

Юдаев Павел Александрович – аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс;

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

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

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

*В статье рассмотрен способ получения стоматологического модификатора на основе гексафторциклоотрифосфазена и 4-аллил-2-метоксифенола. Стоматологический модификатор был охарактеризован при помощи  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  спектроскопии ядерного магнитного резонанса и MALDI-TOF масс-спектрометрии. Полученный модификатор предлагается добавлять в базовые полимерные стоматологические композиции на основе бис-ГМА и ТГМ-3 для изготовления реставрационных материалов с пролонгированным противомикробным действием и превосходными физико-механическими характеристиками.*

*Ключевые слова: стоматологический модификатор, фосфазен, фтор, эвгенол.*

## SYNTHESIS OF PHOSPHAZENE-CONTAINING DENTAL MODIFIER

Larichkina A.A., Yudaev P.A., Chistyakov E.M.

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

*The article discusses the preparation of a dental modifier based on hexafluorocyclotriphosphazene and 4-allyl-2-methoxyphenol. The dental modifier was characterized by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  and  $^{31}\text{P}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry. The obtained modifier is proposed to be added to basic polymeric dental compositions based on bis-GMA and THM-3 to make restorative materials with prolonged antimicrobial action and excellent physical and mechanical properties.*

*Key words: dental modifier, phosphazene, fluorine, eugenol.*

### Введение

Восстановительная стоматология нуждается в новых материалах, которые обладают усовершенствованными эксплуатационными характеристиками. Большинство современных исследований направлено на улучшение адгезивных, механических и антибактериальных свойств, а также на увеличение срока эксплуатации и биосовместимости стоматологического композита.

Композиты состоят из двух фаз: органической смолы – матрицы и органического или неорганического наполнителя.

Матричная фаза изготовлена из смеси многофункциональных мономеров и светочувствительного инициатора. Мономеры, используемые в матричной фазе, должны обладать активностью функциональных групп, обеспечивающей быстрое отверждение в окружающей среде, богатой кислородом. Исторически сложилось так, что смолы на основе метилметакрилатных мономеров используются в разработке стоматологических композитов. Выбор инициатора зависит от выбранной мономерной системы.

Для достижения идеального реставрационного материала в органическую матрицу зубных композитов включён наполнитель, чтобы адаптировать различные механические свойства и идеально имитировать свойства зубной ткани

(дентина, эмали), которую они заменяют [1]. Различные неорганические частицы, такие как кремнезем, глинозем, цирконий, силикатное стекло, кварц и керамика, могут быть использованы в качестве наполнителя.

Однако основным фактором, препятствующим полному внедрению композитов на основе органических смол в восстановительную стоматологию, являются ограниченная продолжительность эксплуатации, вызванная вторичным кариесом. Поэтому такие свойства как биосовместимость, ударная вязкость, степень конверсии мономера и растворимость материала в воде постоянно нуждаются в улучшении. Для этого в стоматологические композиты принято добавлять модификатор со специальным набором свойств, которые обусловлены его химическим строением.

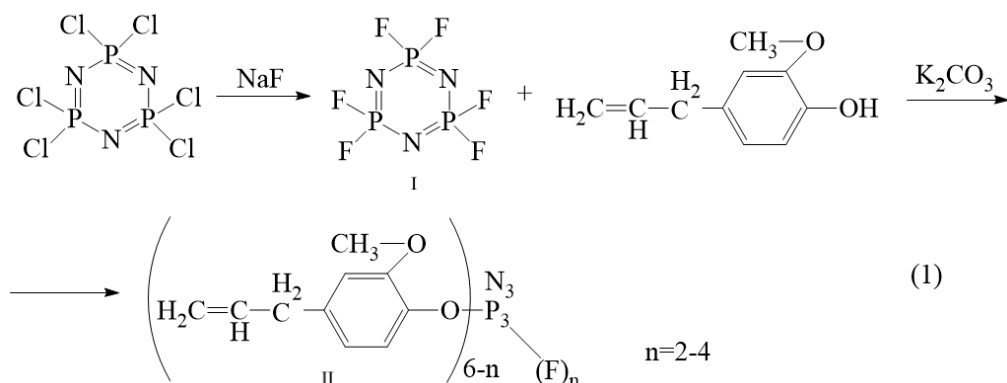
Разработки композитных смол для реставрации зубов с фосфазенами в качестве модификатора ведутся уже достаточно давно. Получены различные стоматологические добавки, чьи свойства зависят от функциональных групп, введённых в фосфазен. Например, арилоксициклофосфазены с различными заместителями повышают адгезию к зубным тканям [2,3], прочность, долговечность, а также наделяют смолы радиопрозрачными свойствами без ущерба механическим свойствам. Поэтому целью данного исследования был синтез стоматологического модификатора, способного сочетать в себе комплекс

свойств, направленный на борьбу со вторичным кариесом и различными разрушениями зубного протеза.

### Экспериментальная часть

Методы исследования:

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры записывали на Agilent/Varian Inova 400 spectrometer (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) при частотах 400.02 МГц, 100.60 МГц и 161.94 МГц



Синтез гексафторциклотрифосфазена (продукт I):

В полипропиленовую емкость объемом 60 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 1 г (0.00287 моль) гексахлорциклотрифосфазена и 2.17 г (0.0517 моль) предварительно высушенного фторида натрия и добавляли 10 мл ацетона. Реакционную смесь перемешивали в течение 50 часов при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали от осадка и сушили фильтрат до постоянной массы.

Синтез 4-аллил-2-метоксифенокси-трифторциклотрифосфазена (продукт II):

В полипропиленовую емкость объемом 60 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 0.64 г (0.00287 моль) гексафторциклотрифосфазена, растворенного в 10 мл ацетона, 1.27 г (0.00776 моль) 4-аллил-2-метоксифенола (эвгенола) и 1.43 г (0.0103 моль) карбоната калия. Реакционную смесь перемешивали в течение 50 часов при комнатной температуре. Продукт отфильтровывали от осадка и сушили фильтрат до постоянной массы.

Выход: 92%.

### Обсуждение результатов

Вторичный кариес – это кариес, обнаруженный на краях существующего зубного протеза и имеющий определенные отличительные особенности. Введение в стоматологическую композитную смолу фторсодержащего модификатора может решить проблему бактериального кариеса. Поэтому в соответствии с целью работы, на первой стадии было решено заместить атомы хлора в гексахлорциклотрифосфазене на атомы фтора посредством реакции с фторидом натрия.

При сравнении  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектров со спектрами, полученными в работе [4], установлено, что полученное соединение – гексафторциклотрифосфазен. Значения констант

соответственно.  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр записывали на Bruker BioSpin GmbH spectrometer (Germany) при частоте 282.40 МГц.

Масс-спектр был записан на масс-спектрометре Microflex LRF фирмы Bruker Daltonics (Germany).

Методики синтезов:

Фосфазеновый модификатор, 4-аллил-2-метоксифенокси-трифторциклотрифосфазен, был синтезирован в две стадии по схеме 1, представленной ниже.

спин-спинового взаимодействия  $^1\text{J}(\text{P},\text{F})$ ,  $^2\text{J}(\text{F},\text{F})$ ,  $^2\text{J}(\text{P},\text{P})$ ,  $^3\text{J}(\text{P},\text{F})$ ,  $^4\text{J}(\text{F},\text{F})_{\text{cis}}$ ,  $^4\text{J}(\text{F},\text{F})_{\text{trans}}$  соответствовали литературным данным [4].

На второй стадии атомы фтора в гексафторциклотрифосфазене замещали на 4-аллил-2-метоксифенокси-радикалы по реакции продукта I с эвгенолом в присутствии карбоната калия. Эвгенол имеет широкое применение в стоматологии в качестве биоцидной, обезболивающей, антисептической добавки. Наличие кратных связей в данном соединении позволит улучшить некоторые физико-механические свойства фосфазенового модификатора, в частности разрушающее напряжение при сжатии и микротвердость.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры (рис. 1) продукта II содержат сигналы, характерные для 4-аллил-2-метоксифенокси группы.

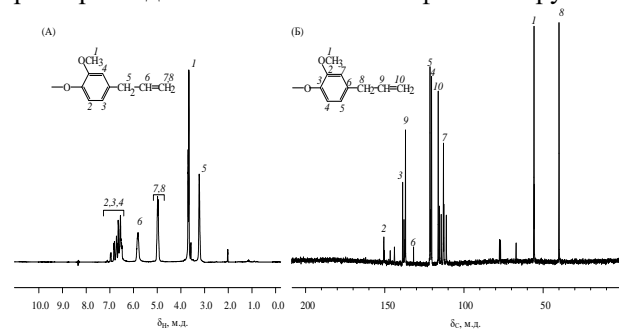


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР (А) и  $^{13}\text{C}$  ЯМР (Б) спектры соединения II

Исследование соединения II посредством MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 2) показало образование молекулярных ионов ди-, три- и тетразамещенных производных гексафторциклотрифосфазена ( $m/z$  538, 683, 827 соответственно), и их взаимодействие с ионами  $\text{Na}^+$ . Наиболее интенсивный сигнал соответствовал молекулярному иону трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трифторциклотрифосфазена.

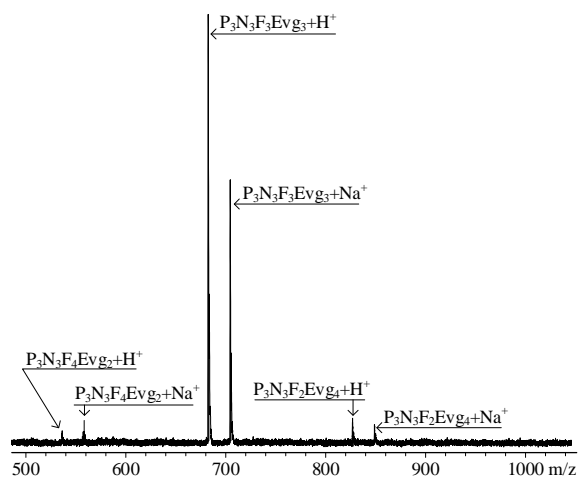


Рис. 2. MALDI-TOF масс-спектр соединения II.

$^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектры соединения II (рис.3) также свидетельствовали об образовании смеси ди-, три- и тетразамещенных производных гексафторциклотрифосфазена.

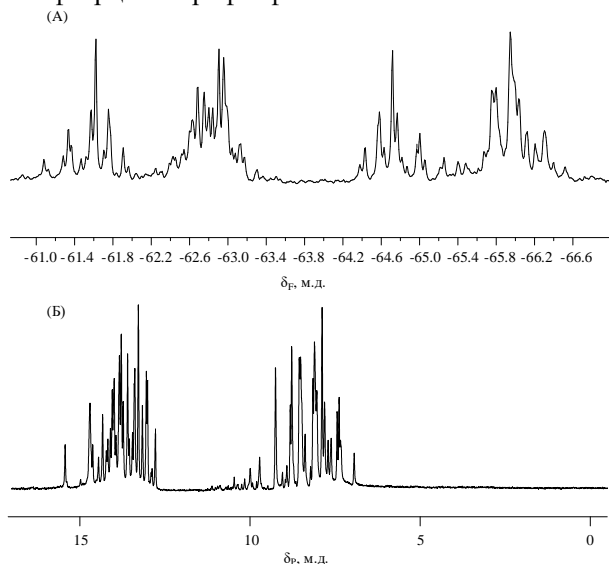


Рис. 3.  $^{19}\text{F}$  ЯМР (А) и  $^{31}\text{P}$  ЯМР (Б) спектры соединения II

В настоящее время получена модифицированная стоматологическая композиция. Ведутся испытания её физико-механических и антибактериальных свойств.

### Заключение

С помощью спектральных методов анализа установлено, что замещением атомов фтора в гексафторциклотрифосфазене на 4-аллил-2-метоксифенокси группу в присутствии карбоната калия можно получить фосфазеновое производное, содержащее преимущественно три 4-аллил-2-метоксифенокси-радикала на молекулу. Данное соединение содержит фтор в своем составе и кратные связи, что позволит получить стоматологическую полимерную композицию с пролонгированным противомикробным действием и улучшенными механическими свойствами для применения в области терапевтической стоматологии и зубного протезирования.

### Список литературы

1. Aminoroaya A. et al. A review of dental composites: Challenges, chemistry aspects, filler influences, and future insights //Composites Part B: Engineering. – 2021. – С. 108852.
2. Chistyakov E. M. et al. Synthesis and properties of hexakis-( $\beta$ -carboxyethenylphenoxy) cyclotriphosphazene //Journal of Molecular Structure. – 2017. – Т. 1148. – С. 1-6.
3. Chistyakov E. M. et al. Dental composition modified with aryloxyphosphazene containing carboxyl groups //Polymers. – 2020. – Т. 12. – №. 5. – С. 1176.
4. Капи́чка, L., Dastyh, D., Richterová, V., Alberti, M., Kubáček, P. Analysis and calculation of the  $^{31}\text{P}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of hexafluorocyclotriphosphazene //Magnetic Resonance in Chemistry. –2005. –Т.43(4). – 294-301.



УДК 665.939.56 : 631.437.31

Лобан О.И., Рудакова Н.А., Олихова Ю.В.

## ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, НАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Лобан Олег Иванович – аспирант 3-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; loi990@mail.ru.

Рудакова Наталья Алексеевна – магистрант 1 года обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

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

*В статье рассмотрены термомеханические, электрические и прочностные свойства эпоксидных композиций, наполненных электропроводящими наполнителями, в качестве которых были использованы сажа, одностенные углеродные нанотрубки и графен. Установлено, что введение трехфункционального Лапроксида позволяет регулировать плотность сетчатой структуры отвержденных эпоксидных композиций. В результате наполнения углеродными наполнителями были получены токопроводящие клеи с удельным объемным электрическим сопротивлением  $\sim 10^{-1}$  Ом·м.*

*Ключевые слова: эпоксидная композиция, сажа, углеродные нанотрубки, графен, термомеханический анализ, электрическое сопротивление.*

## CONDUCTIVE COMPOSITES BASED ON EPOXY OLIGOMERS FILLED WITH CARBON FILLERS OF DIFFERENT DISPERSION

Loban O.I., Rudakova N.A., Olikhova Yu.V.

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

*The article discusses the thermomechanical, electrical and mechanical properties of epoxy compositions filled with electrically conductive fillers: carbon black, single-walled carbon nanotubes and graphene. It has been established that introduction of trifunctional Laproxide makes it possible to control the density of the network structure of cured epoxy compositions. As a result of filling with carbon fillers, conductive adhesives with a specific volume electrical resistance of  $\sim 10^{-1}$  Ohm·m were obtained.*

*Keywords: epoxy composition, carbon black, carbon nanotubes, graphene, thermomechanical analysis, electrical resistance.*

### Введение

Токопроводящие клеи, краски и покрытия представляют собой пастообразные композиции, состоящие из связующего и электропроводящего наполнителя.

В качестве связующего при получении электропроводящих композитов применяются различные основы – полиуретановые, полиэфирные, фенолоформальдегидные, кремнийорганические и эпоксидные.

Применение эпоксидных олигомеров обусловлено возможностью получения материалов, обладающих высокой адгезионной прочностью к различным субстратам, низкой усадкой, отсутствием выделения летучих продуктов при отверждении. Вместе с тем, вязкость эпоксидных олигомеров недостаточно низкая для получения высоконаполненных композитов.

Для снижения вязкости в состав эпоксидных композиций вводят растворители или разбавители [1]. Применение растворителей нежелательно, поскольку в случае, если удалить полностью весь растворитель в процессе отверждения клея или покрытия не удастся, он будет препятствовать формированию прочного адгезионного соединения с субстратом. Применение инертных разбавителей, не вступающих во взаимодействие с компонентами эпоксидной

композиции, окажет пластифицирующий эффект: приведет к снижению деформационной теплостойкости и ухудшению физико-механических свойств электропроводящего материала. Наиболее эффективно применение активных разбавителей, способных образовывать химические связи с эпоксидным олигомером или отвердителем, встраиваясь в формирующуюся сетку. В качестве активных разбавителей эпоксидных композиций широко применяются эпоксидированные олигоэфиры различного строения и функциональности.

Применяемые связующие, как правило, являются диэлектриками. Для придания им проводимости в состав композиции вводят наполнители (дисперсные, волокнистые или тканые), способные проводить электрический ток. Концентрация наполнителя в материале должна быть такой, чтобы достигнуть порога перколяции (порога протекания) – такого содержания электропроводящего наполнителя, при котором резко снижается удельное объемное сопротивление связующего-диэлектрика и достигается требуемый уровень электрической проводимости композита [1].

Наибольшее распространение при получении электропроводящих композитов нашли дисперсные наполнители. Высокой электропроводностью обладают эпоксидные композиции, наполненные

мелкодисперсными частицами металлов (золота, серебра, алюминия, железа, меди). Однако, дороговизна (в особенности золота и серебра) в сочетании с высокой плотностью ограничивают их применение. К тому же для достижения требуемого уровня электропроводности необходима высокая степень наполнения связующего металлами, что неизбежно приводит к снижению деформационно-прочностных характеристик композита.

Хорошими электропроводящими свойствами обладают углеродные наполнители различной дисперсности: микродисперсные сажа и графит (в том числе, окисленный), а также нанодисперсные наполнители – графен, углеродные нановолокна и нанотрубки, графен [2]. Применение нанодисперсных электропроводящих наполнителей позволяет снизить степень наполнения, однако, вследствие того, что такие наполнители обладают высокой удельной поверхностью, возникают трудности с их равномерным распределением в связующем [3]. Для повышения качества диспергирования наполнителей применяют ультразвуковое воздействие.

В данной статье рассматриваются свойства модифицированных эпоксиаминных композиций, наполненных сажей, углеродными нанотрубками и графеном, предназначенных для использования в качестве электропроводящих клеев.

### Экспериментальная часть

В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84): массовая доля эпоксидных групп – 21 %, динамическая вязкость при 25 °С – 20 Па·с. Отвердителем служил Арамин (АО «НПО Стеклопластик»), представляющий собой смесь алифатических и ароматических аминов, способных отверждать эпоксидный олигомер ЭД-20 при комнатной и умеренных температурах. Арамин вводили в количестве 42 масс.ч. на 100 масс. ч. ЭД-20. В качестве активного разбавителя применяли Лапроксид ТМП (ООО «НПП «МАКРОМЕР») – триглицидиловый эфир триметилпропана с массовой долей эпоксидных групп 28% и динамической вязкостью 0,2 Па·с при 25 °С, который вводили в композицию в количестве 30 масс.ч. взамен аналогичного количества ЭД-20. Содержание отвердителя пересчитывали с учетом содержания Лапроксида. Отверждение композиций проводили по трем режимам:

1. при комнатной температуре;
2. 1 ч при комнатной температуре + 1 ч при 60 °С;
3. 1 ч при комнатной температуре + 2 ч при 60 °С.

Испытания отвержденных образцов проводили через 14 суток с момента приготовления.

Наполнение связующего осуществляли карбоксилированными углеродными нанотрубками (КУНТ) марки Таунит-М (внешний диаметр – 10-30 нм; удельная поверхность  $\geq 270$  м<sup>2</sup>/г; насыпная плотность 0,025-0,06 г/см<sup>3</sup>), сажей марки СН600 (ООО «Омсктехуглерод») и графеном марки АМГ-046 (ООО «НаноТехЦентр») с площадью поверхности по

адсорбции азота 547,4 м<sup>2</sup>/г и 1452,4 м<sup>2</sup>/г. Для улучшения диспергирования наполнителей использовали неионогенное поверхностно-активное вещество.

Были проведены следующие исследования и испытания связующего и наполненных композиций:

- термомеханический анализ (ТМА) в импульсном режиме проводили на консистометре Хеплера (скорость нагревания 2 °С мин). Параметры сетчатой структуры определяли по формулам, приведенным в [4];

- прочность при сдвиге ( $\sigma_{сдв}$ ) по ГОСТ 14759-69;

- удельное объемное электрическое сопротивление композиций - по ГОСТ 20214-74.

Были проведены термомеханические исследования исходной композиции (ЭД-20 + Арамин), композиции, модифицированной Лапроксидом ТМП, и наполненной композиции, содержащей 2 масс. % УНТ. Для обеспечения равномерного диспергирования УНТ в связующем смешение производили при помощи ультразвукового диспергатора МОД МЭФ 91 (общее время озвучивания – 90 с).

По данным ТМА были построены термомеханические кривые (рис. 1), определены температуры стеклования отвержденных композиций ( $T_c$ ), рассчитан модуль высокоэластичности ( $E_B$ ) и параметры сетчатой структуры: молекулярная масса отрезка между узлами сшивки ( $M_c$ ) и плотность сшивки ( $\rho_c$ ), приведенные в таблице 1.

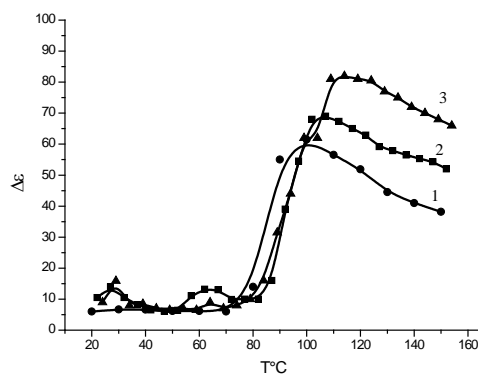


Рис. 1. Термомеханические кривые исследуемых композиций: 1 – ЭД20(100)-Арамин(42); 2 – ЭД20(90)-ТМП(10)-Арамин(44); 3 – ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(44)

Из рисунка 1 видно, что исследуемые композиции неполностью отверждены: при замене части смолы ЭД-20 на Лапроксид ТМП наблюдается снижение плотности сшивки (Таблица 1) и модуля высокоэластичности. Доотверждение композиций происходит в процессе анализа (при нагревании образца в камере прибора). В результате наблюдается увеличение  $E_B$  и  $\rho_c$  и снижение  $M_c$ .

Была определена адгезионная прочность при сдвиге ( $\sigma_{сдв}$ ) и характер разрушения клеевых соединений на субстратах – стали марки 12Х18Н10Т при выбранных режимах отверждения (Таблица 2).

Таблица 1. Результаты ТМА исследуемых композиций

Состав композиции, м.ч.	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$\Delta\epsilon$ , см	$E_v$ , МПа	$M_c$ , г/моль	$T_c$ , °С	$n_c \cdot 10^3$ , моль/см <sup>3</sup>
ЭД20(90)-Арамин(42)	0,2994	0,064	5,0 / 10,0	5240 / 262	76	0,57 / 1,14
ЭД20(90)-ТМП(10)-Арамин(44)	0,3109	0,059	4,5 / 6,4	6100 / 435	84	0,51 / 0,72
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(44)	0,2814	0,074	3,7 / 5,0	6680 / 496	79	0,42 / 0,57

Примечание: в знаменателе дроби даны значения  $E_v M_c$ ,  $n_c$  после доотверждения.

Таблица 2. Средние значения адгезионной прочности исследуемых композиций

Состав композиции, м.ч.	Режим отверждения	$\bar{\sigma}_{сдв}$ , МПа	Характер разрушения клевого соединения
ЭД20(100)-Арамин(42)	Режим 1	4,06	смешанный
ЭД20(100)-Арамин (42)	Режим 2	5,92	смешанный
ЭД20(90)-ТМП(10)-Арамин(44)	Режим 1	3,76	смешанный
ЭД20(90)-ТМП(10)-Арамин(44)	Режим 2	5,42	смешанный
ЭД20(90)-ТМП(10)-Арамин(44)	Режим 3	5,21	смешанный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(44)	Режим 1	3,88	смешанный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(44)	Режим 2	5,24	смешанный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(44)	Режим 3	5,43	смешанный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- АМГ 046(5)-ПАВ(0,02)	Режим 1	5,38	смешанный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- СН600(20)-ПАВ(0,02)	Режим 1	4,76	адгезионный
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- КУНТ(20)-ПАВ(0,02)	Режим 1	2,97	адгезионный

Как видно из таблицы 2, независимо от состава композиций, при увеличении температуры отверждения адгезионная прочность композиций повышается. Наиболее высокой  $\sigma_{сдв}$  обладает композиция, содержащая Лапроксид ТМП и наполненная графеном АМГ 046. В результате испытаний наблюдался смешанный характер разрушения клеевых соединений. Исключение составляли композиции с высоким содержанием наполнителя, разрушавшиеся по адгезионному механизму. Электропроводность композиций показана в таблице 3.

Таблица 3. Средние значения удельного объемного электрического сопротивления исследуемых композиций

Состав композиции, м.ч.	$\bar{\rho}_v$ , Ом·м
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- АМГ 046(5)-ПАВ(0,02)	$1,18 \cdot 10^{-1}$
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- СН600(20)-ПАВ(0,02)	$3,97 \cdot 10^{-1}$
ЭД20(85)-ТМП(15)-Арамин(45)- КУНТ(20)-ПАВ(0,02)	$6,76 \cdot 10^2$

Было показано, что наибольшей электропроводностью обладает композиция, наполненная 5 м.ч. графена марки АМГ 046.

### Заключение

В результате проведенных исследований и испытаний были получены модифицированные

эпоксидированным олигоэфиром (Лапроксидом ТМП) эпоксиаминные композиции и исследованы их термомеханические, адгезионные и электрические свойства. Было установлено, что в результате модификации снижается плотность сшивки и модуль высокоэластичности ненаполненных композиций, при этом композиции при комнатной температуре отверждаются не полностью. Повышение температуры и времени отверждения приводит к повышению адгезионной прочности композиций. Наиболее высокими адгезионными и электропроводящими свойствами обладает модифицированная эпоксиаминная композиция, наполненная 5 м.ч. графена АМГ 046.

### Список литературы

1. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе / Л.В. Чурсова, Н.Н. Панина, Т.А. Гребенева, И.Ю. Кутергина // СПб: ЦОП "Профессия", 2020. – 576 с.
2. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров // М.: Физматлит, 2008. – 376 с.
3. Винке Х. Суперэлектропроводящие углеродные сажи // Полимерные материалы. – 2002. – № 3. – С. 22–24.
4. Термомеханический и динамический механический анализ полимеров: учеб. пособие / Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Аристов В.М., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Межуев Я.О. – М.: Издательство РХТУ, 2017. – 95 с.

УДК 378.66(09)

Лопатин Д. А., Жуков А. П.

## ОСНОВАТЕЛИ КАФЕДРЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

Лопатин Дмитрий Александрович – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры химической технологии пластических масс; mailtolopatin@gmail.com.

Жуков Александр Петрович – кандидат технических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; AP.Zhukov@yandex.ru.

*В статье рассмотрены первые основатели и руководители кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, их биографии и труды.*

*Ключевые слова: история кафедры, основатели, история высшего профессионального образования.*

## FOUNDERS OF THE DEPARTMENT OF CHEMICAL TECHNOLOGY OF POLYMERIC COMPOSITE PAINTING MATERIALS AND COATINGS

Lopatin D. A., Zhukov A. P.

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

*The article discusses the first founders and leaders of the Department of Chemical Technology of Polymer Composite Paints and Coatings, their biographies and works.*

*Key words: the history of the department, the founders, the history of higher professional education.*

### Введение

К началу XX века производство лаков и красок осуществлялось на территории России уже более 250 лет, однако лакокрасочная продукция (в основном масляные краски) вырабатывалась на мелких кустарных заводах, которые были сосредоточены в Москве, Санкт-Петербурге, Ярославле и, как правило, работали на привозном сырье. Только в 1922-1925 гг. были построены первые в СССР цеха цинковых белил в Ярославле и Ростове-на-Дону, а также цех цветных пигментов в Ярославле мощностью 3000 т/год.

Состояние лакокрасочной промышленности в те годы требовало решения таких проблем как по наращиванию объемов производства, так и техническому переоборудованию заводов, организации сырьевой базы, создания научно-обоснованных технологий, обеспечивающих необходимый ассортимент и качество материалов. Для этого требовались квалифицированные кадры инженеров – лакокрасочников и научных работников [1]. Заметим, что первым специалистом с высшим техническим образованием в промышленности лакокрасочных покрытий (ЛКП) – был земляк Д. И. Менделеева – Василий Степанович Киселев, выпускник естественного отделения физико-математического факультета Петербургского университета 1906 г. [2].

Для подготовки специалистов по технологии ЛКП в 1930 году была организована в МХТИ им. Д.И. Менделеева первая в СССР вузовская кафедра «Химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий». Первым заведующим этой кафедрой стал Анатолий Яковлевич Дринберг, который возглавлял её до 1932 г.

### Анатолий Яковлевич Дринберг



Рис. 1. А. Я. Дринберг

Анатолий Яковлевич Дринберг (рис. 1) родился 7 июня 1904 г. в городе Таганроге. Его отец Яков Михайлович был одним из видных представителей купечества, он занимался торговлей зерном, скупал его, перерабатывал, очищал, сортировал и транспортировал в порты Черноморья для продажи за границу [3]. Я. М. Дринберг владел более чем десятком приемных пунктов и более десятка доходных домов в Таганроге. Анатолий Дринберг в 1918 году окончил школу II ступени (бывшую Александровскую классическую мужскую гимназию). После получения среднего образования, прошел вступительные экзамены и поступил в Донской политехнический институт (ДонПИ) на химико-технологическое направление. По окончании

института в 1924 году, устроился на работу инженером на авиационный завод ГАЗ № 10 «Лебедь». Через некоторое время переехал в Москву, где трудоустроился на Пресненский завод лаков и красок, и в будущем стал начальником лаборатории. Вероятнее всего на данном заводе он познакомился с одним из основателей лакокрасочной промышленности в СССР Василием Степановичем Киселевым, который с 1922 г. был председателем правления треста «Лакокраска», в состав которого входил Пресненский завод.

По некоторым данным в 1929 году он получил научную степень кандидата технических наук. Тема кандидатской диссертации нам не известна. Так как ученые степени были отменены декретом Совета Народных Комиссаров РСФСР от 1 октября 1918 года, можно предположить, что степень кандидата технических наук и звание доцента Анатолию Яковлевичу Дринбергу присвоили в соответствии с постановлением Совнаркома СССР «Об учёных степенях и званиях» от 13 января 1934 года [4].

В годы его работы в должности заведующего кафедрой им были подготовлены и изданы такие работы, как «Коллоидно-химические основы производства целлюлозных лаков» и «Нитролака и краски» (рис. 2).

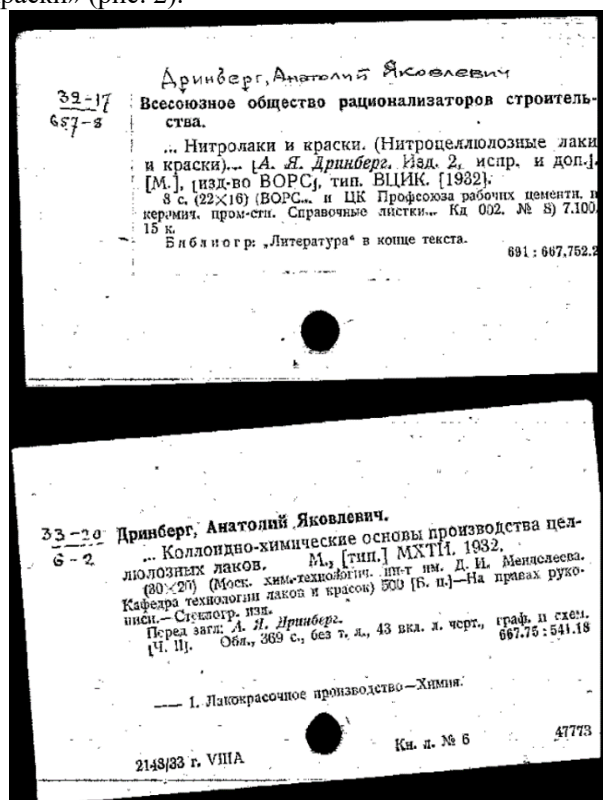


Рис. 2. Труды, написанные А. Я. Дринбергом [5]

А. Я. Дринбергом были опубликованы 15 статей (1930-1932 г.) в таких журналах, как «Журнал Химической Промышленности», «Журнал Прикладной Химии», «Малярное дело», «Кино-фото промышленность». В 1932 г. А. Я. Дринберг перешел в ЛТИ им. Ленсовета рабочих (нынешний СПбГТИ) и был организатором и первым заведующим кафедрой лаков и красок в Ленинграде. Причина перехода из

МХТИ им. Д. И. Менделеева нам не известна, но по информации внука, доктора технических наук Андрея Сергеевича Дринберга, возможно, что в Ленинграде предложили лучшие условия. Возможны и другие версии перехода из института. В годы его работы заведования этой кафедрой (1932-1957 г.) им был подготовлен целый ряд трудов, среди которых можно выделить «Технология целлюлозных лаков» в 2-х томах (1934 г.), «Химия и технология плёнкообразующих веществ» в 2-х томах (1935, 1937, 1948, 1955 гг.), «Технология лакокрасочных покрытий» (1951 г.).



Рис. 3. А. Я. Дринберг в Ленинграде

После перехода А. Я. Дринберга в ЛТИ контакты с кафедрой лаков и красок МХТИ им. Д. И. Менделеева не прекращались. Подтверждением служит написанная в 1938 году совместная работа «Химия и технология пленкообразующих веществ» А. Я. Дринберга и заведующего кафедрой лаков и красок В. С. Киселева (рис. 4).

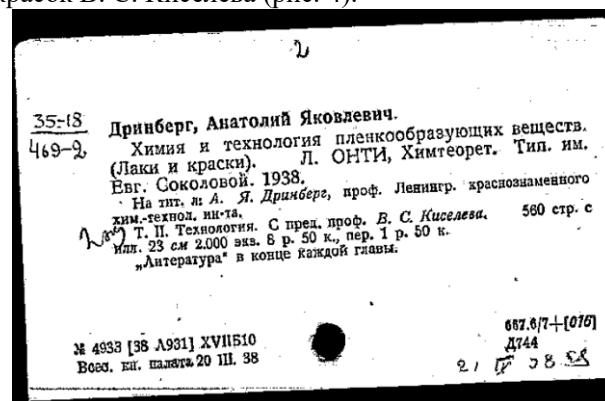


Рис. 4. Совместная работа А. Я. Дринберга с В. С. Киселевым [5]

В 1947 году за совместную работу получили Сталинскую премию за выдающиеся изобретения и коренные усовершенствования методов производственной работы А. Я. Дринберг, Б. Р. Миренский, А. А. Благоднарова, Я. Л. Раскин, Я. Л. Яков, Н.Н. Козлов по разработке и промышленной реализации новых методов производства синтетических смол, масел и лаков, а именно «Способ нанесения антикоррозийных многослойных покрытий из модифицированных полихлорвиниловых лаков», «Способ получения противокоррозийных красок», «Способ заменителя тунгового масла» [6].

За годы своей научной деятельности, Анатолий Яковлевич разработал и зарегистрировал 49 патентов, 14 из которых были именные. Он внес огромный вклад в лакокрасочную промышленность СССР, был создателем ряда лакокрасочных производств.

В 1982 г. в здании ЛТИ им. Ленсовета рабочими была установлена мемориальная доска А. Я. Дринбергу со следующим текстом: «Кафедра химической технологии органических покрытий организована в 1932 году. Основатель кафедры — лауреат Государственной премии, доктор технических наук, профессор Дринберг Анатолий Яковлевич (1904—1957)» [7].

### Петр Владимирович Серб-Сербин

В исторических публикациях информации университета им. Д. И. Менделеева отсутствует информация о профессоре П. В. Серб-Сербском (рис. 5), который после перехода в МХТИ им. Д. И. Менделеева был назначен на должность заведующего кафедрой (с 1932 по 1934 гг.).



Рис. 5. П. В. Серб-Сербин

П. В. Серб-Сербин родился 18 мая 1896 г. в городе Никополь в Екатеринославской губернии. Окончил Коммерческое училище в 1914 г., после окончания училища поступил в Институт народного хозяйства и окончил его в 1924 году. С 1922 г. работал в лаборатории Государственного Пресненского завода лаков и красок. В 1924 был назначен инженером производственного отдела треста «Лакокраска»; с 1926 — заместитель технического директора Пресненского завода лаков и красок.

В 1927-1928 гг. в качестве технического директора занимался реконструкцией и дооборудованием завода «Красный маляр» и организацией производства лаков и красок в Ленинградской области. В 1928-1930 гг. был назначен старшим инженером Отдела рационализации Всехимпрома ВСНХ СССР.

Преподавательскую деятельность начал ассистентом кафедры технологии лаков и красок Московского техникума жировой промышленности в

1922 г. В 1932 г. организовал и возглавил кафедру материаловедения Московского полиграфического института, а также создал и принял на себя руководство физико-химической лабораторией НИИ ОГИЗ. С 1935 по 1940 гг. работал во Всесоюзной промышленной академии в должности профессора и руководителя специальности «Технология лаков и красок». В 1935 г. по заданию Наркомата пищевой промышленности организовал и возглавил лабораторию технологии олиф при Всесоюзной академии пищевой промышленности. С 1936 по 1940 гг. был научным руководителем исследовательской лаборатории Университета физико-химии им. академика Н. Д. Зелинского. В 1940 г. в соответствии с решением Совета металлургии и химии СНК СССР и по приказу Наркомата химической промышленности СССР командирован на Краснопресненский завод лаков и красок и назначен начальником Центральной исследовательской лаборатории.

В 1930 г. он был приглашен в МХТИ им. Д. И. Менделеева для организации кафедры технологии лаков и красок. Заведовал кафедрой с 1932 по 1934 гг. В 1934 г. утвержден ВАК в звании профессора. В 1935 г. из-за тяжелой болезни освобожден от работы по собственному желанию. В сентябре 1942 г. повторно зачислен в Московский филиал института на должность профессора по курсу «Растворители, пластификаторы и наполнители» на кафедру технологии пластических масс.

В 1943 г. на Ученом совете МХТИ им. Д. И. Менделеева представил к защите докторскую диссертацию «Продукты окисления углеводов нефти, содержащие гидроксильные группы (оксикислоты) как пленкообразующие вещества». Решение по защите не было вынесено из-за отсутствия кворума.

Научные исследования П. В. Серб-Сербина тесно связаны с запросами промышленности. Его работа по синтезу и изучению состава и строения лаков из углеводов нефти ставила своей целью не только замену дефицитных растительных масел как сырья для получения лаков, так и создание теоретических основ процессов их синтеза. Разработанные им технологии получения антикоррозионных и необрастающих красок для морских судов позволили решить ряд задач оборонной промышленности и судостроения. Важное практическое значение имела предложенная им технология эмульсионных лаков для резиновых изделий, а также красок и олиф из отходов различных производств.

Во время своей научной деятельности на кафедре лаков и красок в МХТИ им. Д. И. Менделеева П. В. Серб-Сербиним были написаны такие труды, как «Руководство для технического анализа лаков и их сырья» 1932 г. (в соавторстве), «Исследование необрастающих и антикоррозионных красок для морских судов» 1932 г., «Синтез олиф и лаков из нефтяных оксикислот, полученных окислением парафина» 1936 г., «Производство и применение олиф, лаков и красок» 1931 г.

П. В. Серб-Сербиным были разработаны и зарегистрированы 9 патентов: «Аппарат для получения сурика», «Способ приготовления смоляной композиции для галошных лаков», «Способ получения высыхающего продукта из хлопкового масла», «Способ получения олифы из касторового масла», «Способ получения лака для резиновой обуви», «Способ изготовления лаков», «Способ поверхностной защиты материалов и изделий», «Способ повышения качества малоценной древесины», «Способ модификации древесины путем пропитки ее синтетическими смолами».

### Василий Степанович Киселев

После освобождения должности заведующего кафедрой П. В. Серб-Сербиным, в 1935 г. должность заведующего занял В. С. Киселев.

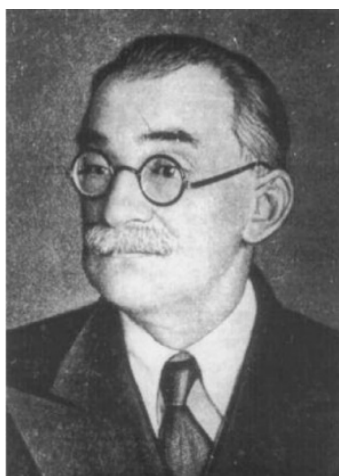


Рис. 6. В. С. Киселев

В. С. Киселев родился в 1881 г. в Тобольске. В 1900 г. окончил гимназию (земляк Дмитрия Ивановича Менделеева по Тобольской гимназии). Учился в Московском университете, где учился у В. В. Марковникова, а затем в Петербургском университете у В. Е. Тищенко, окончил естественное отделение физико-математического факультета по специальности «Химия». После получения высшего образования начал работу в качестве лаборанта в лаборатории Химико-фармацевтического общества, затем устроился на мыловаренный завод в г. Москве, где с 1906-1908 гг. был начальником лаборатории. С 1908 по 1909 гг. заведовал лабораторией и цехом на заводе б. Крестовникова в г. Казани. В 1909 г. устроился на лакокрасочный завод Мамонтовых в г. Москве, через некоторое время был назначен заведующим лабораторией, а впоследствии техническим директором. В 1912 г. был направлен в Германию для ознакомления с лакокрасочным и смежными производствами. С 1922 по 1926 гг. был председателем треста «Лакокраска», в состав которого входил завод Мамонтовых. В 1926 г. был назначен на должность заместителя начальника Главхима. С 1932 по 1932 г. был заведующим сектором в Научно-исследовательском институте

лаков и красок. В 1933 г. он - главный инженер Главного управления органической химии.

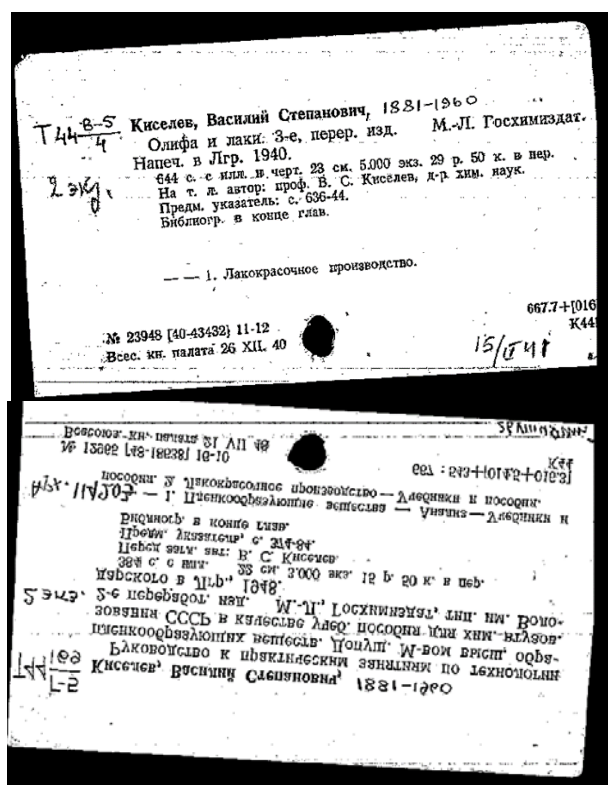
С 1935 г. он полностью переключился на педагогическую деятельность: нужно сказать, что Василий Степанович был основателем научно-педагогической школы лаков и красок в РХТУ, выдающимся организатором отечественной лакокрасочной промышленности.

Научной деятельностью В. С. Киселев занимался с 1920 г. В 1920-1922 гг. состоял преподавателем общей химии и химической технологии в институте Противопожарной техники в г. Москве до перевода его в г. Ленинград. С 1923 по 1931 гг. заведовал кафедрой Лаков и красок Московского жирового техникума до его перевода в г. Краснодар. В 1930-1932 гг. был доцентом института Народного хозяйства им. Плеханова. С 1931-1933 гг. работал в научно-исследовательском институте Лаков и красок в качестве руководителя группы и руководителя сектора [8].

С мая 1935 г. В.С. Киселев работает в должности профессора и заведующего кафедрой лаков и красок Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева.

Высшей аттестационной комиссией Комитета по делам Высшей школы при СНК СССР 17/ХД, - 1936 г., В. С. Киселеву была утверждена ученая степень доктора химических наук и ученое звание профессора по кафедре технологии лаков и красок.

В годы своей научной деятельности им были написаны множество таких трудов, как: «Краски, масла и лаки» 1926 г.; «Олифа и лаки» 3 издание 1940 г.; «Руководство к практическим занятиям по технологии пленкообразующих веществ» 2 издание 1948 г.; «Производство лаков, олиф и красок» 1953 г. (рис. 7).



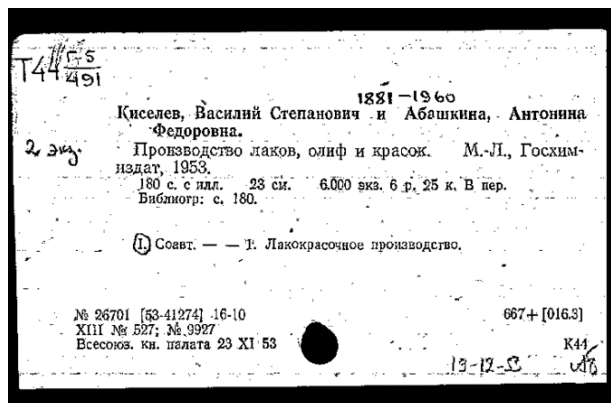


Рис. 7. Труды, написанные В. С. Киселевым [9]

В.С. Киселев один из создателей отечественной химической промышленности. Руководил разработкой и проведением важнейших мероприятий по развитию таких отраслей и производств, как суперфосфатное, сернокислотное, коксобензолное, анилинокрасочное, жировое и др. Курировал строительство Березниковского, Хибинского, Сталиногорского комбинатов, завода «Акрихин», предприятий в районе залива Карабугаз-Гол. Принял активное участие в составлении планов первой, второй и третьей пятилеток по химии. В июле 1941 г. занимал должность особо уполномоченного Президиума Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева.

Основные научные работы посвящены исследованию влияния ингибиторов и катализаторов на физико-химические свойства пленок и пленкообразователей, изучению новых видов отечественного сырья для лакокрасочной промышленности.

В. С. Киселевым были разработаны и зарегистрированы 11 патентов: «Способ получения титановых пигментов», «Способ получения модифицированных меланформальдегидных смол», «Зажигательные и фосфорные массы для спичек», «Способ получения спирто- и водорастворимых лаковых смол», «Способ получения синтетических связующих (олиф) для типографских красок на основе полиэфирных смол и веретенного или турбинного масла», «Способ получения лаковых смол», «Способ получения бесцветных безбензольных составов», «Способ получения бесцветных безбензольных составов для красок глубокой печати», «Способ изготовления бесконечных лент из полос шлифовальной шкурки», «Пропиточно-красильный агрегат для ременной тесьмы», «Устройство для наполнения пресс-форм абразивной массой при изготовлении шлифовальных кругов».

Авторы выражают благодарность д.т.н. Андрею Сергеевичу Дринбергу за предоставленную информацию и фотографии, использованные при работе над данной статьей.

### Список литературы

1. Сулименко Л. М. Научно-педагогические школы Менделеевского университета / ред. Колесников В. А. – М.: РХТУ, 2008. – 279 с.
2. В. В. Киселёв Василий Степанович Киселёв (1881 – 1960). Организатор советской химической промышленности / В. В. Киселёв. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2008.
3. Богомаз П. Д. Миусская старина / П. Д. Богомаз – Таганрог 2008. – 49 с.
4. В. Куйбышев. Постановление СНК СССР от 13.01.1934 г. № 79 "Об ученых степенях и званиях" [Электронный ресурс] // Викитека: Сайт. – URL: [https://ru.wikisource.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5\\_%D0%A1%D0%9D%D0%9A\\_%D0%A1%D0%A1%D0%A0\\_%D0%BE%D1%82\\_13.01.1934\\_%D0%B3.\\_%E2%84%96\\_79\\_%22%D0%9E%D0%B1\\_%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%BD%D1%8B%D1%85\\_%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D1%8F%D1%85\\_%D0%B8\\_%D0%B7%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%8F%D1%85%22&oldid=3322687](https://ru.wikisource.org/w/index.php?title=%D0%9F%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%B2%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5_%D0%A1%D0%9D%D0%9A_%D0%A1%D0%A1%D0%A0_%D0%BE%D1%82_13.01.1934_%D0%B3._%E2%84%96_79_%22%D0%9E%D0%B1_%D1%83%D1%87%D0%B5%D0%BD%D1%8B%D1%85_%D1%81%D1%82%D0%B5%D0%BF%D0%B5%D0%BD%D1%8F%D1%85_%D0%B8_%D0%B7%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%8F%D1%85%22&oldid=3322687) (дата обращения 05.05.2022).
5. Российская национальная библиотека. Генеральный алфавитный каталог [Электронный ресурс] // Сайт. – URL: [https://nlr.ru/e-case3/sc2.php/web\\_gak/lc/27376/1](https://nlr.ru/e-case3/sc2.php/web_gak/lc/27376/1) (дата обращения 5.04.2022).
6. Сталинская премия за выдающиеся изобретения и коренные усовершенствования методов производственной работы (1947) [Электронный ресурс] // Википедия: свободная энциклопедия: сайт. – URL: <https://ru.wikipedia.org/?curid=3601688&oldid=121604781> (дата обращения 13.04.2022).
7. Мемориальные доски Санкт-Петербурга. Справочник [Электронный ресурс] // Сайт. – URL: <http://www.encspb.ru/object/2805544846?lc=ru> (дата обращения 5.04.2022).
8. Е. Н. Будрейко, А. П. Жуков. Профессора Университета Менделеева: XX век / Под общ. ред. Академика П. Д. Саркисова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. – 756 с.
9. Российская национальная библиотека. Генеральный алфавитный каталог [Электронный ресурс] // Сайт. – URL: [https://nlr.ru/e-case3/sc2.php/web\\_gak/lc/41432/1](https://nlr.ru/e-case3/sc2.php/web_gak/lc/41432/1) (дата обращения 20.05.2022).



УДК 691- 405. 8

Майникова Н.Ф., Овсянников О.А., Курепина Д.С. Шишкинская В.А.

**ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МАТЕРИАЛА ПОКРЫТИЯ**

Майникова Нина Филипповна – доктор технических наук, профессор кафедры энергообеспечения предприятий и теплотехники; maunikova.nf@yandex.ru.

Овсянников Олег Алексеевич – студент 4-го курса обучения кафедры энергообеспечения предприятий и теплотехники;

Курепина Дарья Сергеевна – студент 4-го курса обучения кафедры энергообеспечения предприятий и теплотехники;

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет, ТГТУ»;

Россия, Тамбов, 392000, ул. Советская д.106;

Шишкинская Вероника Александровна – магистрант 2-го курса обучения кафедры технологии переработки пластмасс.

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

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

*В статье рассмотрен тепловой метод неразрушающего контроля, позволяющий определять теплопроводность материала полимерного покрытия металлического изделия с достаточной точностью.**Ключевые слова: неразрушающий тепловой контроль, полимерные покрытия, тепловое воздействие, теплопроводность.***THERMAL CONDUCTIVITY OF THE COATING MATERIAL**Mainikova N.F.<sup>1</sup>, Ovsiannikov O.A.<sup>1</sup>, Kurepina D.S.<sup>1</sup>, Shishkinskaya V. A.<sup>2</sup><sup>1</sup> Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation<sup>2</sup> D. I. Mendeleev Russian University of chemical technology, Moscow, Russia*The article considers the thermal method of non-destructive testing, which allows determining the thermal conductivity of the polymer coating material of a metal product with sufficient accuracy.**Keywords: non-destructive thermal control, polymer coatings, thermal effect, thermal conductivity.***Введение**

В решении задачи обеспечения выпуска металлических изделий с низкотеплопроводными покрытиями важную роль играют способы и средства контроля качества. Тепловые способы неразрушающего контроля (НК) позволяют определять качество исследуемых покрытий (теплофизические свойства материала покрытия, наличие включений, расслоений, неплотностей и другие дефекты), а также качество готовых изделий (например, толщину покрытий) с достаточной точностью [1,2].

Рассматриваемый в данной работе неразрушающий способ определения теплопроводности полимерных покрытий на металлах основан на физической модели (рис. 1), согласно которой на пластине с покрытием расположен измерительный зонд (ИЗ), включающий в себя плоский круглый нагреватель, теплоизолирующую подложку и термодатчики. Аппаратное исполнение измерительной системы, реализующей способ НК детально представлен в работах [3,4]. Теоретическое обоснование способа НК детально представлено в работе [5].

Первый низкотеплопроводный слой (покрытие) имеет теплофизические свойства: теплопроводность  $\lambda_1$ , теплоёмкость  $c_1$ , плотность  $\rho_1$ . Второй слой изделия – высокотеплопроводный (металл) с теплофизическими свойствами  $\lambda_2$ ,  $c_2$ ,  $\rho_2$ . Толщина первого слоя –  $h_1$ , второго –  $h_2$ . Температура в точках

контроля измеряется с помощью термодатчиков (ТП1, ТП2).

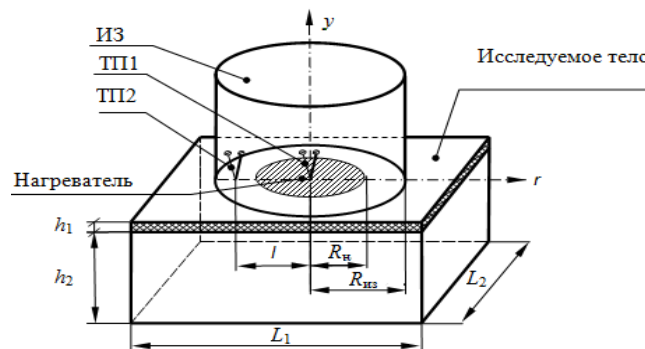


Рис. 1. Измерительная схема: ИЗ – измерительный зонд; ТП1, ТП2 – термодатчики;  $l$  – расстояние между ТП;  $R_n$  – радиус нагревателя;  $R_{из}$  – радиус ИЗ;  $L_1$   $L_2$  – длина и ширина пластины.

На систему с равномерным начальным температурным распределением, тепловое воздействие осуществляется с помощью нагревателя постоянной мощности, выполненного в виде тонкого диска радиусом  $R_n$ , встроенного в подложку ИЗ, радиусом  $R_{из}$ . Размеры подложки ИЗ и металлической пластины ( $L_1$ ,  $L_2$ ,  $h_2$ ) подобраны так, что их можно считать полуограниченными. Для упрощения расчётов не учитывались теплоёмкость нагревателя и оттоки тепла по проводам термодатчиков.

**Экспериментальная часть**

Сформулирована в виде прямой задачи теплопроводности в исследуемой системе и решена математически задача. Получено решение, которое представляет собой линейную зависимость, коэффициенты которой связаны с теплопроводностью материала покрытия и его толщиной [2,5].

Получено выражение:

$$h_1 = \frac{\lambda_1 \cdot b_0}{q}$$

где  $q$  – тепловой поток, Вт/м<sup>2</sup>;  $h_1$  – толщина первого слоя, м;  $\lambda_1$  – теплопроводность, Вт/(м·К).

Из данного выражения, зная  $h_1$ , можно определить  $\lambda_1$  при реализации одномерного распространения тепла и достижении режима регуляризации [5].

В данной работе определяли теплопроводность акрилового покрытия на стальной пластине. Состав имеет хорошую термостойкость и применяется для окрашивания радиаторов отопления, труб, металлических конструкций. В состав входят: высококачественная акриловая дисперсия, диоксид титана, целевые добавки, вода. Покрытие не желтеет при воздействии температуры до 100 °С и предназначено для работ как снаружи, так и внутри помещений. После высыхания долговечно, стойко к мытью и стиранию. При нанесении состав быстро высыхает, без резкого запаха, является экологически чистым.

Испытаниям подвергали пять изделий с различными толщинами покрытий  $h_1$ . Экспериментальное исследование проводилось при постоянной мощности теплового воздействия ( $q$ ) от плоского круглого нагревателя. Напряжение на нагревателе  $U = 5$  В. Радиус нагревателя  $R_H = 0,004$  м. Временной шаг измерения температуры  $\Delta t = 0,25$  с; материал подложки ИЗ – пенополиуретан марки Рипор. Испытаниям подвергались пять изделий и измерения проводились пять раз на каждом образце.

Учтено, что регулярные тепловые режимы первого и второго рода имеют общее свойство, характеризующееся независимостью от времени отношения теплового потока в любой точке тела к потоку тепла на его поверхности. Основная часть методов базируется на моделях для тел конечных размеров. Применительно же к методам неразрушающего контроля следует говорить не о регулярном тепловом режиме для всего тела (так как оно принимается неограниченным), а о регуляризации теплового процесса только для определенной (локальной) области тела.

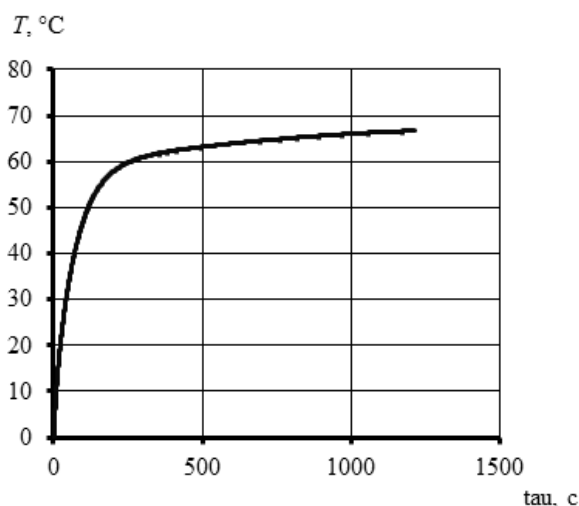
В нашем случае можно проводить термический анализ, основываясь только на участке термограммы, соответствующем регуляризации теплового режима в области нагревателя и термоприемника [3].

На рис. 2(а) представлены термограммы (а), зарегистрированные термоприёмником (где  $T$  –

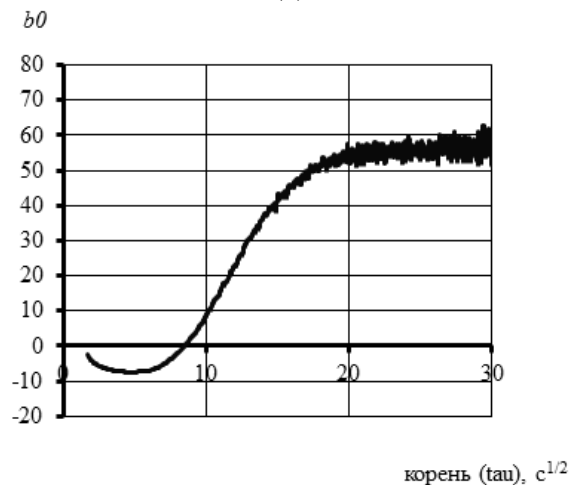
избыточная температура в точке контроля;  $\tau$  – время, с).

На рис.2(б) представлен график зависимости  $b_0 = f(\sqrt{\tau})$ .

Испытаниям подвергали четыре изделия с различными толщинами покрытий (Таблица1), измеренными микрометром. Режимные характеристики: теплопроводность материала покрытия – 0,1 Вт/(м·К); временной шаг измерения температуры – 0,25 с; радиус нагревателя – 0,004 м; время проведения экспериментов – до 900 с; мощность теплового воздействия на нагревателе – 9753 Вт/м<sup>2</sup>.



(а)

Рис. 2. Термограмма (а) и зависимость  $b_0 = f(\sqrt{\tau})$  (б)

На основании снятых термограмм определены коэффициенты математической модели  $b_0$  для четырёх опытов (Таблица1). Проведена линия тренда. По  $b_{0i}$  (где  $i=1...4$ ) построена зависимость  $b_0 = f(h_{1и})$ .

Построен график зависимости  $\lambda_1 = f(b_0)$ .

На основании термограмм определяли коэффициенты математической модели  $b_0$  и значение теплопроводности покрытий через постоянную прибора, полученную из градуировочного опыта. Полученные данные представлены в таблице 2.

Определены значения  $\lambda_1$ . Таблица 1. Результаты экспериментов на изделиях с различными  $h_{1н}$ 

№ опыта	$h_{1н}, м$	$\lambda_{1н},$ Вт/(м·К)	$b_0$	$\lambda_1,$ Вт/(м·К)	$\delta = \left  \frac{\lambda_{1н} - \lambda_1}{\lambda_{1н}} \right  \cdot 100\%$
1	0,00049	0,1	49,9677	0,096	4
2	0,00050	0,1	51,0201	0,096	4
3	0,00052	0,1	53,1249	0,095	5
4	0,00054	0,1	55,2298	0,095	5

Таблица 2. Результаты экспериментов на изделиях с одинаковыми  $h_{1н}$ 

№ опыта	$\lambda_{1н},$ Вт/(м·К)	$b_0$	$\lambda_1,$ Вт/(м·К)	$\delta = \left  \frac{\lambda_{1н} - \lambda_1}{\lambda_{1н}} \right  \cdot 100\%$
1	0,1	81,33040	0,10022	0,22
2	0,1	106,3264	0,09631	3,69
3	0,1	108,8260	0,09600	4,00
4	0,1	113,8252	0,09548	4,52
5	0,1	118,8244	0,09498	5,02

Результаты экспериментов подтверждают работоспособность метода. Детальное описание метода и измерительной системы, его реализующей, представлены в работах [2-5].

#### Список литературы

1. Жуков Н.П. Многомодельные методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств твердых материалов и изделий – М.: Машиностроение, 2004. – 288с.  
2. Жуков Н.П. Метод неразрушающего определения толщины защитных покрытий // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2017. –Т. 23. –№ 1. – С. 6-11.

3. Жуков Н.П. Измерительно-вычислительная система неразрушающего теплофизического контроля // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. – 2005. –№ 2. – С. 153.

4. Жуков Н.П. Измерительно-вычислительная система неразрушающего контроля теплофизических свойств // Приборы и техника эксперимента. – 2005. –№ 4. – С. 164-166.

5. Жуков Н.П. Теоретическое обоснование теплового метода неразрушающего контроля двухслойных изделий // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского: Серия технические науки. – 2009. – № 9 (23). – С. 93-99.

УДК 667.6

Макаров А.В., Силаева А.А., Могилев М.А.

## ПОЛУЧЕНИЕ САМОСБОРНЫХ МИКРОКАПСУЛ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИИ ПИКЕРИНГА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛКП

Макаров Алексей Викторович – ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий; makarovalexey16@gmail.com.

Силаева Анна Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Могилев Максим Олегович – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

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

*В работе приведены принципы получения эмульсии Пикеринга. Определены характеристики системы.*

*Показана принципиальная возможность получения самосборных микрокапсул для использования в лакокрасочных материалах.*

*Ключевые слова: самовосстанавливающиеся покрытия, микрокапсулы, эмульсия Пикеринга.*

## PRODUCTION OF SELF-ASSEMBLED MICROCAPSULES BASED ON PICKERING EMULSION FOR USE IN PAINT AND COATINGS

Makarov A.V.<sup>1</sup>, Silaeva A.A.<sup>1</sup>, Mogilev M.O.<sup>1</sup>

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

*The principles of obtaining the Pickering emulsion are carried out in the work. The characteristics of the system are determined. The fundamental possibility of obtaining self-assembled microcapsules for use in paints and varnishes is shown.*

*Keywords: self-healing coating, microcapsules, fiberglass plastics, Pickering's emulsion.*

### Введение

К одному из типов смарт-объектов относятся Эмульсии Пикеринга, они нашли широкое применение в фармацевтике в системах для доставки лекарственных средств [2]. Актуальной задачей является расширение границ применения подобных объектов, в том числе для получения «умных» лакокрасочных покрытий. Эмульсии Пикеринга представляют собой эмульсии, стабилизированные твердыми частицами, адсорбированными на межфазной границе масло/вода (М/В) (рис. 1).

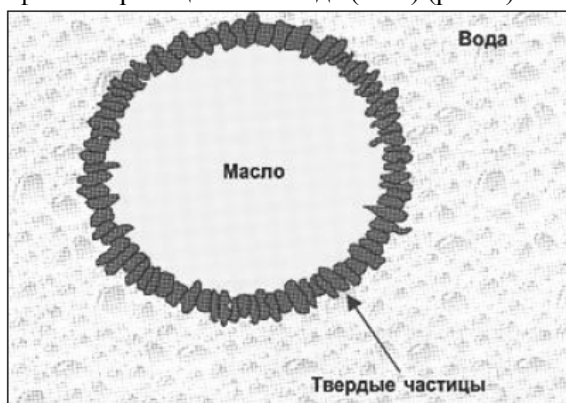


Рис. 1. Структура эмульсии Пикеринга типа масло в воде [1]

Эмульсии Пикеринга стабилизируются мелкодисперсными твердыми частицами при определенном значении рН [2]. Стабильность эмульсий Пикеринга можно регулировать за счет изменения рН дисперсионной среды. Стабильность эмульсии увеличивается также при уменьшении размера стабилизирующих частиц.

В настоящее время публикуется достаточно большое количество работ по получению микрокапсул различного назначения на основе эмульсий Пикеринга. Также одним из преимуществ данного метода является возможность модифицировать поверхность микрокапсул, что является дополнительным способом придания им каких-либо особых свойств.

### Экспериментальная часть

В качестве стабилизатора эмульсии был выбран стандартный наполнитель для лакокрасочных композиций - диоксид кремния (аэросил). Он также широко используется как стабилизатор для получения эмульсии Пикеринга.

В качестве наполнителя для микрокапсул в модельной системе было выбрано льняное масло. В качестве стабилизирующего поликатиона использовался эпоксиаминный аддукт, полученный и предоставленный сотрудниками РХТУ имени Д.И. Менделеева.

Для определения стабильности микрокапсул необходимо определить изоэлектрическую точку. Изоэлектрическая точка – это состояние частиц дисперсной фазы, при котором они не имеют электрического заряда и перестают перемещаться в электрическом поле. За изоэлектрическую точку принимают значение рН среды, при котором  $\zeta$ -потенциал частиц в дисперсионной среде равен нулю.  $\zeta$ -потенциал частиц аэросила измерялся в дистиллированной воде при значении рН от 1, 3 до 9 (рис. 2).

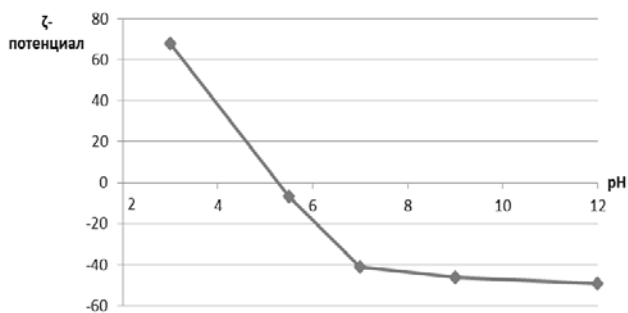


Рис. 2.  $\zeta$ -потенциал частиц аэросила в дистиллированной воде

Система считается устойчивой, если  $\zeta$ -потенциал по модулю больше 30. На основании полученных данных можно сделать вывод, что эмульсия М/В, стабилизированная частицами аэросила, будет устойчива

при значении pH в диапазоне от 4,5 до 6,5. Как видно из рисунка, изоэлектрическая точка для аэросила составляет 5,3, т.е. эмульсия М/В с частицами аэросила будет обладать наибольшей устойчивостью при значении pH равном 5,3.

Для подтверждения полученных данных была исследована седиментационная устойчивость эмульсии М/В, стабилизированной частицами аэросила, при различном значении pH. Для этого аэросил смешивался с дистиллированной водой для получения 3% суспензии и доводили pH до нужного значения. Затем смесь перемешивали в течение 10 мин при скорости вращения мешалки 300 об/мин. Затем к смеси добавляли льняное масло и перемешивали еще в течение 15 минут.

Седиментационную устойчивость эмульсий исследовали в диапазоне pH среды от 1,2 до 9,2. До значения 1,2 pH доводили с помощью раствора HCl (1 мас.%), до значения 9,2 с помощью триэтаноламина (Таблица 1).

После определения оптимального значения pH для стабилизации эмульсии были получены микрокапсулы. Для получения модельной системы микрокапсул, стабилизированных аэросилом с поверхностным слоем из полиэлектролита – эпоксиаминного аддукта, к 50 г дистиллированной воды добавляли 1,5 г аэросила (3

мас.%) и 0,6 г неионогенного ПАВ НЕОНОЛа для стабилизации эмульсии. Смесь перемешивали при 300 об/мин в течение 10 мин. Затем вводили 50 г льняного масла и вели перемешивание еще в течение 30 мин.

Таблица 1. Седиментационная устойчивость эмульсии М/В с частицами аэросила

№ образца эмульсии	Значение pH	Расслоение, мм	
		Через 30 мин.	Через 60 мин.
1	1,2-1,6	8	10
2	5,3	5	8
3	9,2	8	14

Эпоксиаминный аддукт переходит в растворимое состояние в дистиллированной воде при значении pH больше 6, поэтому перед введением в систему 1,5 г эпоксиаминного аддукта предварительно растворяли в дистиллированной воде. Для этого раствор подкисляли HCl (1 мас.%) до значения pH 6. Затем раствор эпоксиаминного аддукта вводили в систему и перемешивали еще в течение 30 мин. По истечении этого времени для перевода эпоксиаминного аддукта в нерастворимое состояние и осаждения его на поверхность капель эмульсии pH смеси доводили до 7,5 с помощью раствора KOH (15 мас.%). Смесь перемешивали в течение 30 мин.

После окончания синтеза смесь помещалась в делительную воронку для выделения фракции с микрокапсулами. Затем пробу из этой фракции исследовали с помощью растрового микроскопа (рис. 3).

Как видно из представленных фотографий, полученные микрокапсулы обладают значительно меньшими размерами по сравнению с микрокапсулами, полученными методом испарения растворителя [3]. Также при постепенном испарении дисперсионной среды микрокапсулы с оболочкой из эпоксиаминного аддукта склонны к коагуляции.

Полученные микрофотографии микрокапсул на основе эмульсии Пикеринга обрабатывались с помощью программы для определения размеров ImageJ и пакета анализа данных Microsoft Excel (рис. 4).

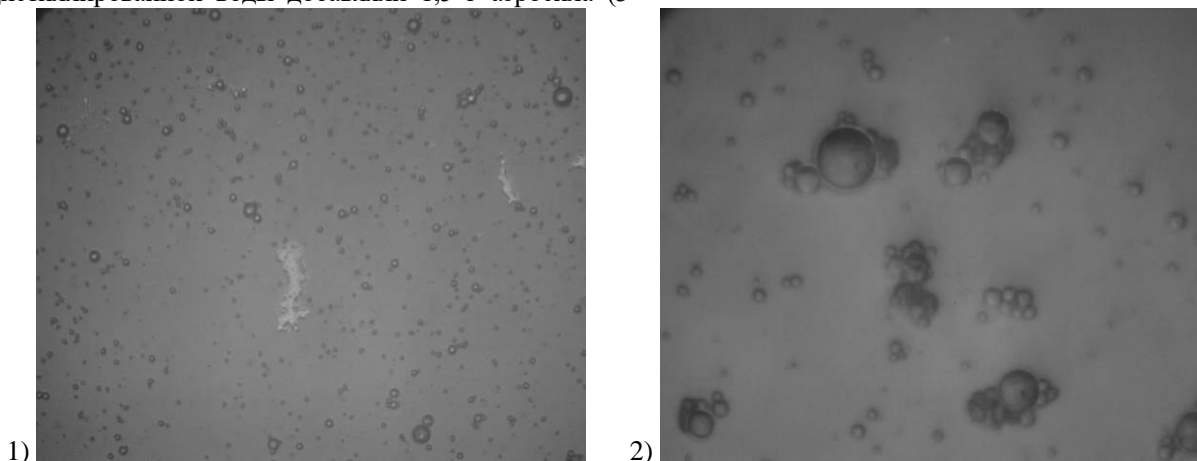
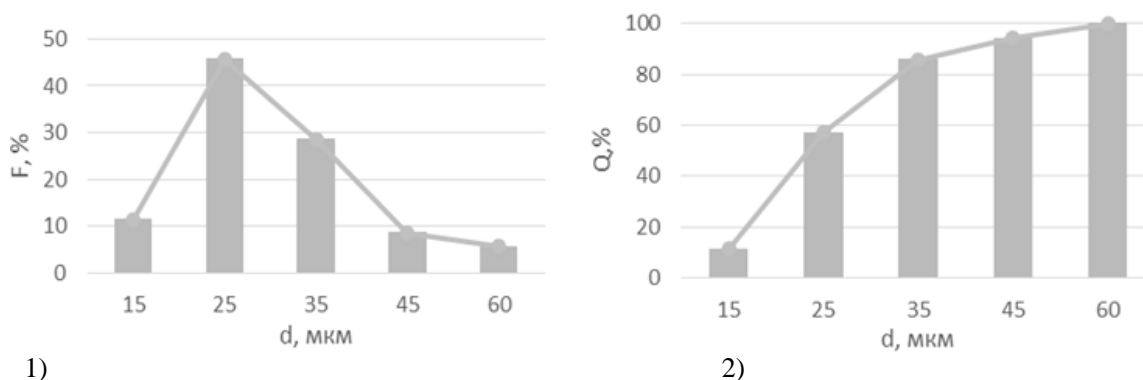


Рис. 3. Микрофотографии микрокапсул на основе эмульсии Пикеринга: 1) при увеличении  $\times 320$ , 2)  $\times 800$



1) 2)  
 Рис. 4. Гистограммы дифференциального (1) и интегрального (2) распределения по размерам полученных микрокапсул на основе эмульсии Пикеринга

Как видно из приведенных гистограмм, размер основной фракции полученных микрокапсул составил от 15 до 45 мкм. Медианный размер – 24 мкм.

### Заключение

Применение данного типа микрокапсул может быть рассмотрено для создания водных лакокрасочных систем, для получения покрытий с контролируемым высвобождением пленкообразующих или ингибиторов коррозии, чувствительных именно к изменению pH среды. При исследовании лакокрасочных систем необходимо учитывать, что лакокрасочный материал из жидкого состояния переходит в твердое лакокрасочное покрытие. Процесс пленкообразования может привести к разрушению полученных в ходе данного эксперимента микрокапсул. Для определения возможности применения эмульсий Пикеринга в

лакокрасочных материалах требуются дальнейшие исследования.

### Список литературы

1. Caruso F., Caruso R. A., Möhwald H. / Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. // Science. – 1998. – Т. 282. – № 5391. – P. 1111-1114.
2. Dai L.L. Advanced core-shell composite nanoparticles through Pickering emulsion polymerization. In: The Delivery of Nanoparticles / Ed. A.A. Hashim. – InTech, 2012. – Chap. 12.
3. Макаров А.В., Скивко П.В., Силаева А.А., Квасников М.Ю. Методы получения микрокапсул с функциональными наполнителями для лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. –2020. –№6. –С.39-44

УДК 677.46

Малаховский С.С., Дроздова А.А., Костромина Н.В.

## АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОПИТКИ АРМИРУЮЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Малаховский Семён Сергеевич – аспирант 2-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; malakhovskii.ss@mail.ru.

Дроздова Анастасия Александровна – магистрант 1-го курса обучения кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

*Традиционные методы изготовления деталей из полимерных композиционных материалов по препреговой технологии отличаются высокой трудоемкостью. Все более широкое распространение получают технологии прямого формования: Resin Transfer Molding, Vacuum-assisted Resin Transfer Molding, которые не требуют предварительного изготовления препрега и при которых процесс пропитывания наполнителя совмещен с процессом формования. В исследовании рассмотрены свойства препрегов на основе эпоксидных связующих, полученных способом жидкофазного совмещения и влияние способа формования на степень наполнения и прочностные свойства армированных полимерных композитов.*

*Ключевые слова: технологический процесс, армирующий наполнитель, свойства препрегов, Resin Transfer Molding, Vacuum-assisted Resin Transfer Molding.*

## ASPECTS OF THE TECHNOLOGY OF IMPREGNATION OF REINFORCING FILLERS WITH A POLYMER BINDER

Malakhovsky S.S., Drozdova A.A., Kostromina N.V.

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

*Traditional methods of manufacturing parts from polymer composite materials using prepreg technology are highly labor intensive. Direct molding technologies are becoming more and more widespread: Resin Transfer Molding, Vacuum-assisted Resin Transfer Molding, which do not require prepreg production and in which the filler impregnation process is combined with the molding process. The study examines the properties of prepregs based on epoxy binders obtained by the liquid-phase combination method, and the influence of the molding method on the degree of filling and strength properties of reinforced polymer composites.*

*Key words: technological process, reinforcing filler, properties of prepregs, Resin Transfer Molding, Vacuum-assisted Resin Transfer Molding.*

Основная задача технологии пропитки армирующих наполнителей связующим заключается в создании условий наилучшего смачивания поверхности наполнителя пропитывающим составом. Процессы пропитки условно можно разделить на два вида: традиционные с изготовлением полуфабриката (препрега, премикса), «директивные» или прямые, в которых процесс пропитки наполнителя осуществляется непосредственно в формующей оснастке. Традиционным способом изготовления препрегов на пропиточных установках является пропитка наполнителя окунанием в ванну с жидким пропитывающим составом. Основные факторы, влияющие на качество пропитки, равновесный краевой угол смачивания волокон, толщина пропитываемого слоя, плотность волокон армирующего наполнителя, коэффициент пористости и коэффициент проницаемости. Препрег представляет собой предварительно пропитанный наполнитель растворным или расплавленным полимерным связующим. Полимерная композиция в препреге находится в неотвержденном состоянии. Для получения углепластика заготовку препрега

следует собрать с заданным количеством слоев для получения требуемой толщины слоистого пластика. Как правило, углеродный монослой в углепластике составляет 0,18-0,20 мм. Зная толщину слоя, можно предопределить толщину будущего изделия. Конечным продуктом отвержденного препрега является жесткий и монолитный терморезистивный пластик, чьи свойства будут зависеть от состава и способа формования. В большинстве случаев пакеты-заготовки полуфабрикатов формируют автоклавным или прессовым методами [1-2].

Вместе с тем, при использовании эпоксидных олигомеров возникают трудности, связанные с исключительно сложным физико-химическим процессом формирования конечных структур с необходимыми и заданными свойствами, высоким экзотермическим эффектом реакций, что приводит к самопроизвольному повышению температуры при отверждении и переработке; низкой жизнеспособности и нестабильности технологических свойств системы; неравномерностью отверждения в присутствии армирующих наполнителей. Отвердители для эпоксидных смол должны обладать низкой

вязкостью и обеспечивать заданную жизнеспособность препрегов. К числу низковязких отвердителей относятся ацетоновые растворы анилиноформальдегидных олигомеров, отверждение которых проводят при повышенных температурах [3-4].

Для получения препрегов на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84) использовался анилиноформальдегидный олигомер

СФ-340А (ГОСТ 18694-80) – твердая фенолформальдегидная смола резольного типа, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол УП-606/2 и УП-0628 – кислотный отвердитель каталитического действия. Однослойный препрег получали путем пропитки углеродной ткани. Сушку препрегов проводили при температуре 50-55 °С в термощкафу в течение 3 ч. В таблице 1 представлены свойства полученных препрегов.

Таблица 1. Свойства препрегов на основе эпоксидных связующих

Состав связующего	Содержание летучих после 15 дней хранения препрега при 20 °С, %.	Содержание растворимых после 15 суток хранения препрега 20 °С, %	Содержание связующего пропитанной ткани, %	Содержание летучих после сушки препрега, %
ЭД-20 + СФ-340А + УП -0628	0,45	78	24,1	3,5
ЭД-20 + СФ-340А + УП-606/2	0,40	75,5	20,2	3,2

Широкое распространение препреговая технология получила из-за своей простоты и удобства. Несмотря на то, что препреговая технология включает в себя больше стадий чем прямые методы, предварительно пропитанный углеродный наполнитель можно транспортировать до места выкладки без потерь свойств и товарного вида, а также хранить. Жизнеспособность препрега, в первую очередь, зависит не от типа углеродного усиливающего компонента, а от входящего в полуфабрикат эпоксидного или любого другого связующего [4].

Было обнаружено, что липкость препрега очень чувствительна к колебаниям температуры: во всех исследованиях липкость возрастает до максимума и падает практически до нуля при повышении температуры до 60 °С. Установлено, что при низких температурах (20-25 °С) значения липкости обусловлены недостаточным смачиванием поверхности раздела, что приводит к нарушению адгезии между препрегом и подложкой. При более высоких температурах смачивание улучшается, а эпоксидная матрица не может обеспечить высокое сопротивление сдвигу во время отслоения из-за снижения вязкости.

Вязкость связующего оказывает определяющее влияние на липкость препрега. Требования к вязкости связующего противоречивы: для обеспечения смачивания подложки (а также пропитки армирующего наполнителя) предпочтение отдаётся низковязким связующим, и, в то же время, высокая вязкость связующего необходима для сопротивления сдвигу. Поэтому особый интерес представляет влияние активных разбавителей на липкость препрегов.

Исследования зависимости липкости препрегов от содержания активных разбавителей показали, что липкость препрегов монотонно возрастает с увеличением содержания диглицидилового эфира

диэтиленгликоля, диглицидилового эфира неопентилгликоля. При повышении температуры до 60 °С также наблюдалось увеличение липкости препрегов на основе модифицированных связующих. По-видимому, при температуре 20 °С в отрыв металлического цилиндрического штока от поверхности препрега вносит вклад активный разбавитель, а при температуре выше 40 °С – менее подвижные компоненты полимерного связующего.

Липкость препрегов является немаловажной характеристикой, так как именно от нее будет зависеть скольжение или отсутствие такового при автоматизированной выкладке лент методом ATL (Automated Tape Laying) или автоматизированной выкладке волокон AFP (Automated Fiber Placement). Препреги нашли широкое применение как для получения новых деталей, так и для изготовления серийных деталей авиакосмической и автомобилестроительной отраслей.

Помимо препреговых способов изготовления слоистых пластиков существуют «директивные» или прямые, в которых процесс пропитки наполнителя осуществляется непосредственно в формирующей оснастке. Самая распространенная среди этих технологий – это RTM (Resin Transfer Molding). Суть способа заключается в подаче связующего под давлением через углеродный наполнитель, который находится в жесткой металлической оснастке. Принцип технологии заключается в инъекции смолы в закрытую форму. Инъекция смолы при изготовлении углепластика требует серьезных финансовых затрат, прежде всего – это дорогостоящая оснастка.

Технологии VARTM (Vacuum-assisted Resin Transfer Molding) и RTM похожи. Их принципиальное отличие заключается в следующем: в технологии Vacuum-assisted Resin Transfer Molding используется вакуум, в отличие от RTM, где давление играет решающую роль; также в



технологии VARTM не используется жесткая оснастка, ее роль выполняет пакет-мешок. Технология VARTM – это частная разновидность RTM, где используется вакуумирование пропитываемого пакета. Вакуумное формование (VARTM) предлагает стоимостное преимущество по сравнению с традиционным формованием (RTM) благодаря более низким затратам на формирующий инструмент и масштабируемости для крупных конструкций. Метод VARTM может быть применен при формировании крупногабаритных конструкций.

Процесс Resin Film Infusion (RFI) – разновидность вакуумной инфузии. При реализации процесса RFI сухая ткань укладывается в чередующимся слоями, связующее используется в виде пленки, которая закладывается между этими слоями. Пакет-заготовка помещается в вакуумный пакет для удаления воздуха, а затем нагревается: связующее расплавляется и попадает в межволоконное пространство, а затем отверждается.

RFI представляет собой гибридный процесс, в котором сухая заготовка помещается в форму поверх пленки смолы. Под воздействием температуры, вакуума и давления смола заполняет заготовку и равномерно распределяется в композиционном материале. Влияние метода получения полимерного композита на его прочностные свойства представлено на рисунке 1 [5].

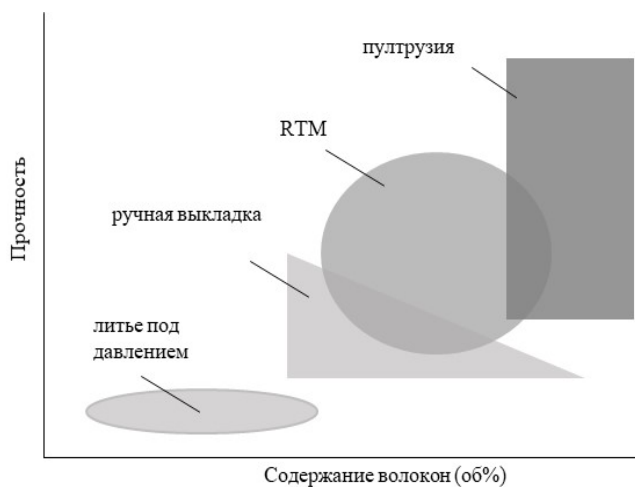


Рис. 1. Зависимость прочности полимерного композиционного материала от содержания армирующего наполнителя

Наиболее ответственной в технологическом процессе формования изделий из полимерных композиционных материалов является стадия отверждения, так как на этом этапе формируются

основные физико-механические свойства, структура и геометрические характеристики изделий [6-8]. Для создания высокопрочных полимерных композиционных материалах необходима совместная работа полимерного связующего и армирующих наполнителя, которая наиболее эффективна при наличии качественной границы раздела фаз.

### Список литературы

1. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. - СПб: Научные основы и технологии, 2009. – 380 с.
2. Бранцева Т.В. Адгезионные свойства системы ЭД-20 - дисперсный наполнитель / Т.В. Бранцева, С.О. Ильин, И.Ю. Горбунова, С.В. Антонов, М.Л. Кербер // Клеи. Герметики. Технологии. – 2014. – № 3. – С. 42.
3. Shibryaeva L.S. Thermooxidative Degradation of Compositions Based on an Epoxy Oligomer / L.S. Shibryaeva, I.Yu. Gorbunova, M.L. Kerber // Russian Journal of Physical Chemistry B. –2014. – Vol. 8. – №5. – P. 733–744.
4. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дис. ...канд.техн.наук: 05.17.06 / Лизунов Денис Александрович. - М., 2014. – 242 с.
5. Малаховский С.С., Панафидникова А.Н., Костромина Н.В., Осипчик В.С. Углепластики в современном мире: их свойства и применения // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – № 6 (216). – С. 62-64.
6. Елбакиева А.В., Хлаинг З.У., Трегубенко М.В., Костромина Н.В., Ивашкина В.Н. Свойства эпоксидных связующих, модифицированных поливинилформальэтилатом // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 6 (202). – С. 32-34.
7. Арина М.П., Костенко В.А., Горбунова И.Ю., Ильин С.О., Малкин А.Я. Кинетика отверждения эпоксидного олигомера диаминодифенилсульфоном. Реология и калориметрия // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – Т. 60. – № 5. – С. 418-425.
8. Онучин Д.В., Сиротин И.С., Павлова Г.А., Филатов С.Н., Киреев В.В., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Особенности отверждения дианового эпоксидного олигомера, модифицированного эпоксифосфазеном // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. –2018. – Т. 60. – № 2. –С. 134-139.

УДК 667.6

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

## СИСТЕМА АНТИКОРРОЗИОННОГО АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

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

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

Зеленская Александра Дмитриевна – аспирант кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

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

*Основной целью работы является создание системы лакокрасочного покрытия, состоящего из антикоррозионной грунтовки, полиуретановой эмали, лакового финишного антиобледенительного слоя. Антиобледенительный лак был разработан на основе современного гидроксилсодержащего пленкообразователя, формирующего покрытие с помощью изоцианатного отвердителя.*

*Ключевые слова:* лакокрасочные покрытия, полиуретановые лакокрасочные материалы, антиобледенительные покрытия

## SYSTEM OF ANTI-CORROSION ANTI-ICE PAINT COATING FOR PROTECTION OF METAL SURFACES

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

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

*The main purpose of the work is to create a system of paint and varnish coating, consisting of an anti-corrosion primer, polyurethane enamel, and a varnish finish anti-icing layer. The de-icing varnish was developed on the basis of a modern hydroxyl-containing film former, forming a coating with the help of an isocyanate hardener.*

*Keywords:* coatings, polyurethane coatings, anti-icing coatings.

Функциональные лакокрасочные покрытия (ЛКП) обладают специальными свойствами, которые обеспечивают решение узконаправленных задач промышленности и хозяйственной деятельности человека [1,2]. Безусловно, антиобледенительные лакокрасочные покрытия являются ярким примером таких покрытий, а их рецептуростроение – предметом исследований ученых и инженеров - технологов во всем мире.

Агрессивное воздействие льда на техногенные и природные объекты из-за его физических особенностей является серьезной проблемой мирового масштаба. Задачи борьбы с обледенением приборов и конструкций актуальны для многих отраслей промышленности. Обледенение транспортных средств, судов, конструкций и изделий снижает срок их эксплуатации, а также может вовсе запрещать эксплуатацию и создавать опасность для жизни людей [3]. Существует множество методов борьбы с обледенением. Среди них можно отметить механические, при помощи нагревательных приборов, электроимпульсный и ультразвуковой методы. Механический метод подразумевает удаление льда с помощью лома или скребков. С помощью электрического обогрева (нагревательного кабеля) непосредственно растапливают выпавший снег и образовавшийся лед. Электроимпульсный метод заключается в уничтожении льда за счет электрического импульса при помощи индукционных

катушек (после подачи электрического импульса возникает магнитное поле, которое вызывает колебания поверхности). При индукционном методе применяют нагревание обледеневшей поверхности за счет пропуска через нее электрического тока. Ультразвуковой метод - формирование ультразвуковых колебаний, разрушающих наледь. Посыпание поверхности различными природными солями (бишофит, хлорид натрия) разрушает образовавшийся лед за счет химического взаимодействия с водой. Однако существенными минусами всех этих методов являются высокая материальная стоимость, применение специального оборудования, и, соответственно, наличия персонала для контроля этого оборудования. Кроме того, природные соли являются агрессивными соединениями, вызывающими интенсивную коррозию металлических поверхностей.

В свою очередь, лакокрасочная промышленность готова предложить удобный и эффективный метод борьбы с обледенением, не требующий постоянного контроля и наличия специального оборудования - создание антиобледенительных лакокрасочных материалов (ЛКМ) и покрытий, которые обладают постоянством свойств во времени и одновременно повышают срок службы окрашенных ими изделий и конструкций. Сущность борьбы со льдом заключается в уменьшении адгезии льда к поверхности или понижении температуры замерзания воды за счет соприкосновения с покрытием. Согласно проведенным

исследованиям на обледенение поверхностей влияют два основных фактора: гидрофобность ЛКМ и структура поверхности [4, 5], и все методы получения гидрофобных поверхностей можно разделить на две группы: получение супергидрофобной поверхности без структурирования поверхности и методы, позволяющие получать заданный рельеф поверхности. Однако, стоит помнить, что даже текстурированная поверхность не будет являться гидрофобной, так как большинство материалов, из которых состоят подложки (металлы, оксиды металлов), являются гидрофильными. Поэтому для придания необходимых свойств применяются различные вещества, в частности, специальные гидрофобные ЛКП. Множество различных работ и исследований предлагают конкретные материалы для получения антиобледенительных покрытий. Одним из главных требований, предъявляемых к этим покрытиям, является сохранение эксплуатационных свойств после множества циклов «наледенение-оттаивание», так как лед является оптимальной подложкой для сцепления с водой.

До недавнего времени рецептуростроение антиобледенительных лакокрасочных материалов строилось на основе следующих пленкообразователей: кремнийорганические полимеры, фторопласты, модифицированные эпоксидные олигомеры. Но каждое подобное покрытие обладало рядом недостатков, не позволяющих его долгую эксплуатацию. Прогрессивным направлением развития в лакокрасочной отрасли уже несколько десятков лет является модификация полиуретановых покрытий, представляющих собой продукт взаимодействия гидроксилсодержащих полиэфиров с изоцианатными отвердителями. А защита металлических конструкций для длительной их эксплуатации подразумевает под собой нанесение многослойной системы лакокрасочных покрытий с применением полиуретановых покрытий.

Цель данной работы: разработка системы антикоррозионного антиобледенительного покрытия с

применением нового гибридного гидроксилсодержащего акрилового олигомера. Для достижения поставленной цели необходимо было выполнить следующие задачи:

1. Подбор грунтовочного слоя и полиуретановой эмали для антикоррозионной защиты.
2. Создание антиобледенительного лака для нанесения в качестве внешнего слоя системы антикоррозионного антиобледенительного покрытия.
3. Испытания полученной системы антикоррозионного антиобледенительного покрытия.

Нами была предложена система антикоррозионного антиобледенительного покрытия для одновременной защиты металлических поверхностей от образования наледей и коррозионных подпленочных процессов (рис. 1).

Первый слой: эпоксидная антикоррозионная грунтовка, толщина 80-100 мкм сухого покрытия, время формирования до степени 3 - одни сутки, нанесение методами пневматического или безвоздушного распыления.

Второй слой: полиуретановая атмосферостойкая эмаль белого цвета RAL 9003 «Сигнально-белый», толщина 40-60 мкм сухого покрытия, время формирования до степени 3 - одни сутки, нанесение методами пневматического или безвоздушного распыления.

Оба перечисленных лакокрасочных материала – являются серийным продуктом крупной отечественной лакокрасочной компании, имеющие соответствующие сертификаты об антикоррозионной эффективности и атмосферостойкости покрытий на их основе. Третий слой предстояло разработать.

За основу антиобледенительного лака был взят новый продукт на лакокрасочном рынке - силанизированная гидроксилсодержащая акриловая смола, образующая при отверждении изоцианатным отвердителем полиуретановое лаковое покрытие, совместимое с полиуретановой эмалью. Рецепт антиобледенительного лака приведена на рисунке 2.



Рис. 1. Предлагаемая схема антикоррозионного антиобледенительного лакокрасочного покрытия

Наименование компонентов рецептуры основы антиобледенительного лака	Краткое описание
Силанизированная гидроксилсодержащая акриловая смола	60% раствор в органическом растворителе, содержание гидроксильных групп 5,5 %.
Растворитель марки Р-189	Смесевой органический растворитель – «классический» растворитель для ПУ-покрытий
УФ-поглотитель (УФ-абсорбер)	Впитывает излучение и преобразуют его в тепло
УФ-стабилизатор	Нейтрализуют появляющиеся радикалы
Поверхностная добавка	Модифицированная гидроксилсодержащая кремнийорганическая добавка
Катализатор отверждения	Раствор дибутилдилаурата олова

Рис. 2. Рецепт основы антиобледенительного полиуретанового лака

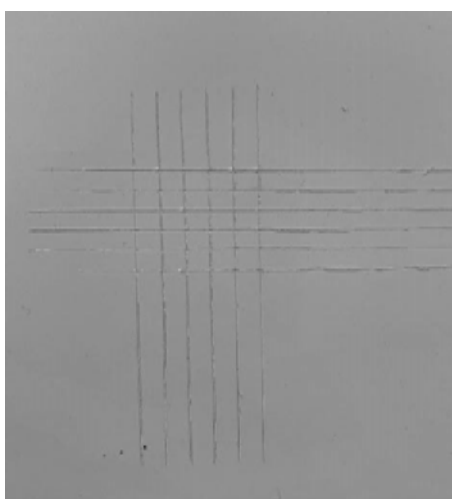
Для отверждения покрытия использовали алифатический отвердитель, широко применяемый в лакокрасочной промышленности, его количество составило 40 м.ч. на 100 м.ч. лаковой основы. Массовая доля нелетучих веществ основы лака (ГОСТ 31939): 50-55 %, условная вязкость основы лака по ВЗ-246, диаметр сопла 4 мм (ГОСТ 8420): 100-120 секунд, покрытие естественной сушки,

время высыхания до степени 3 (ГОСТ 19007): 5 часов. Рекомендуемые методы нанесения лака: пневматическое или безвоздушное распыление.

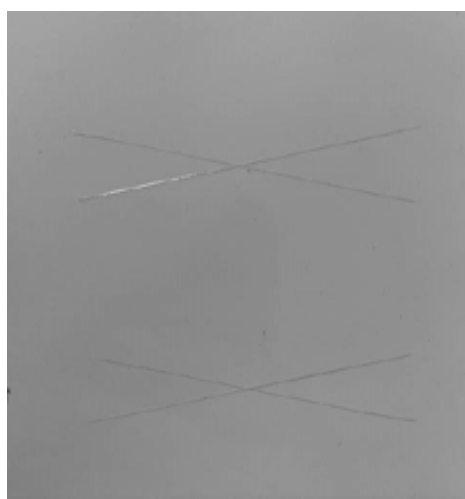
Результаты испытаний полученной системы антикоррозионного антиобледенительного лакокрасочного покрытия для защиты металлических поверхностей приведены в Таблице 1 и на рисунке 3.

Таблица 1. Результаты испытаний разработанной системы ЛКП

Наименование показателя (характеристики)	Значение показателя (содержание характеристики)
Внешний вид покрытия	Однородная поверхность без видимых дефектов: пропуски, потеки, наплывы, шагрень, кратеры, поры, пузыри отсутствуют
Адгезия методом Х-образного надреза, балл	0
Адгезия методом решетчатого надреза, балл	0
Адгезия льда к поверхности, МПа	0
Краевой угол смачивания, град.	100 – 101



а)



б)

Рис. 3. Система покрытий после испытаний на адгезию: а) методом решетчатых надрезов, б) методом Х-образного надреза

Результаты испытаний подтверждают возможность использования данного покрытия в качестве антиадгезионного антиобледенительного лакокрасочного покрытия для защиты металлических поверхностей.

#### Список литературы

1. Яковлев А. Д., Яковлев С. А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения. СПб.: Химиздат, 2016. – 272 с.
2. Отгова П.О., Павлов А.В., Зеленская А.Д., Федякова Н.В. Антистатическое промышленное лакокрасочное покрытие // Успехи в химии и

химической технологии: сб. науч. тр. – 2019. – № 6 (216). – Т. XXXIII. – С. 76-78.

3. Шорина Н.С., Смогунов В.В. Проблема обледенения и краткий обзор современных методов борьбы с ним // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2010. – Т.2. – С.91-93.

4. Кот А. Покрытия, препятствующие обледенению // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – № 9. – С. 30-31.

5. В.В. Верхоланцев. Антиадгезионные покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – №6. – С. 33-34.

УДК 544.6

Петров М.М., Чикин Д.В.

## ОПТИМИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ РАЗРЯДНОЙ ЯЧЕЙКИ И РЕЖИМА РАБОТЫ АНТРАХИНОН-БРОМНОЙ ПРОТОЧНОЙ РЕДОКС-БАТАРЕИ С НЕГОЛИТОМ НА ОСНОВЕ СМЕСИ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ АНТРАХИНОНА

Петров Михаил Михайлович – кандидат физико-математических наук, заведующий научно-образовательной лабораторией «Электроактивные материалы и химические источники тока»; mikepetrovvm@gmail.com.

Чикин Дмитрий Владимирович – магистрант 2-го года обучения программы «Материалы и технологии для смарт энергосистем» на базе научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока».

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

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

*Данная работа посвящена изучению неочищенных смесей продуктов сульфирования антрахинона олеумом в качестве дешевого органического электроактивного компонента отрицательного полупространства для антрахинон-бромной проточной редокс-батареи и оптимизации различных параметров антрахинон-бромной ячейки и условий проведения электрохимических испытаний.*

*Ключевые слова: проточные редокс-батареи, органический неголит, сульфопроизводные антрахинона.*

## OPTIMIZATION OF THE DISCHARGE CELL DESIGN AND THE OPERATING MODE OF THE ANTHRAQUINONE-BROMINE REDOX FLOW BATTERY WITH NEGOLYTE BASED ON A MIXTURE OF ANTHRAQUINONE SULFONATION DERIVATIVES

Petrov M.M., Chikin D.V.

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

*This paper is dedicated to the study of crude anthraquinone sulfonation products mixture as an inexpensive organic electroactive component of the negative half-cell for an anthraquinone-bromine redox flow battery and to the optimization of various parameters of the anthraquinone-bromine cell and conditions for electrochemical tests.*

*Key words: redox flow batteries, organic negolyte, anthraquinone sulfonation derivatives.*

### Введение

Проточные редокс-батареи (ПРБ) представляют собой перспективный тип вторичных химических источников энергии, в которых электроэнергия запасается в виде химической энергии двух электролитов [1]. Один из них – неголит, циркулирующий в отрицательном полупространстве ячейки и вступающий в окислительно-восстановительные реакции на аноде, а другой – посолит, циркулирующий в положительном полупространстве ячейки и реагирующий на катоде. ПРБ рассматривается как перспективная технология накопления больших объёмов электричества, работающая в узлах распределённых энергосетей, которая балансирует уровни потребления и производства электроэнергии [2]. Такие устройства становятся особенно актуальными в условиях отказа от вредных углеродных источников энергии в пользу альтернативной энергетики, характеризующейся неравномерностью выработки электроэнергии.

Среди широкого спектра органических материалов широко известна антрахинон-2,7-дисульфокислота (2,7-AQDS), обладающая хорошими растворимостью в воде и электрохимическими свойствами (высокая скорость электронного переноса и возможность окисления/восстановления на инертных электродах разнообразной природы). Сочетание 2,7-AQDS в качестве неголита с бромным электролитом в качестве посолита, которое дает высокий потенциал ячейки, обуславливает перспективность

использования данных электролитов в контексте технологии ПРБ. Но насколько известно, в мире не установлено ни одной коммерческой антрахинон-бромной проточной редокс-батареи (АБПРБ). Это связано с высокой стоимостью чистой 2,7-AQDS. В то же время рентабельным является способ получения 2,7-AQDS в смеси с другими электроактивными сульфопроизводными антрахинона – антрахинон-2,6-дисульфокислотой (2,6-AQDS) и антрахинон-2-сульфокислотой (AQS). В данном синтезе используются недорогие исходные химические вещества, такие как антрахинон и олеум, в результате чего общая стоимость получаемых таким образом органических электроактивных материалов оценивается в 1-4 доллара за кг или в энергетическом эквиваленте не более 21 доллара за киловатт-час, что сопоставимо или меньше цены электроактивных материалов для ванадиевой ПРБ или даже литий-ионных аккумуляторов.

Синтезированная смесь сульфопроизводных антрахинона (смесь СА), использованная в данной работе, была получена с помощью вышеописанного способа получения и охарактеризована различными методами (кулонометрия, окислительно-основное титрование, оптическая спектрофотометрия и ЯМР-спектроскопия). По результатам характеристики смеси СА был найден ее состав: 0,18 М 2,7-AQDS, 0,18 М 2,6-AQDS, 0,01 М AQS и 2,18 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

На сегодняшний день практически отсутствует систематическая оценка возможности использования

неочищенных смесей СА в качестве неолита в АБПРБ. Поэтому данная работа, призванная устранить этот пробел, ставила перед собой цель в оптимизации конструкции ячейки АБПРБ (материал мембраны, тип проточных полей) и условий ее работы (скорость прокачивания электролитов, параметры циклирования).

### Экспериментальная часть

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые и зависимости удельных мощностей от плотности тока для АБПРБ с использованием мембран Nafion 211 и GP-IEM-103. Из поляризационных кривых видно, что поведение ячейки в основном определяется омическими потерями, за исключением области малых плотностей тока (до  $0,1 \text{ A/cm}^2$ ), где преобладают активационные потери. По наклону поляризационной кривой на линейном участке можно оценить разрядное сопротивление, которое представляет собой сумму различных вкладов, в том числе сопротивления ячейки, переноса заряда и массопереноса. Это значение составило  $0,52$  и  $0,66 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  для ячеек с мембранами Nafion 211 и GP-IEM-103, соответственно, что говорит о том, что основное различие между сопротивлениями ячеек определяется сопротивлением мембраны. Таким образом, ячейка с Nafion 211 показала большую мощность разряда и была использована для дальнейших экспериментов.

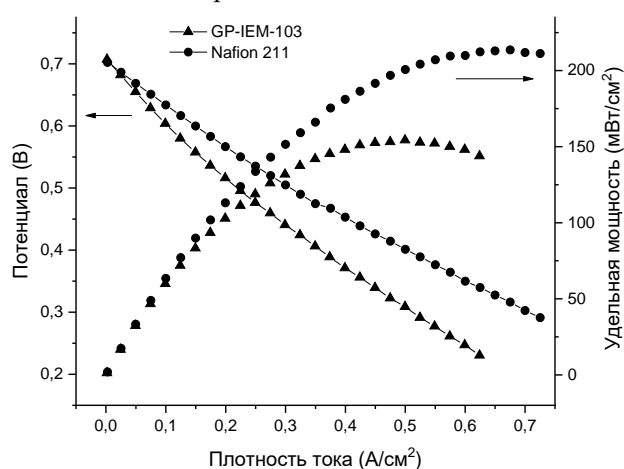


Рис. 1. Поляризационные кривые (линии с символами) и зависимости удельной мощности от плотности тока (символы) для АБПРБ с мембранами GP-IEM-103 (треугольники) и Nafion 211 (круги),

используемых в качестве неолита смесь СА.  
Состояние заряда батареи 50%

Еще один способ воздействия на характеристики АБПРБ связан с изменением типа проточного поля, а также скорости прокачки электролитов. В данной работе мы сравнили проточные поля типа «лабиринт» и «равнодоступное проточное поле» (РПП) при скоростях потока от 50 до 100 мл/мин. В таблице 1 приведены измеренные значения максимальной мощности разряда в данных экспериментах. Для проточного поля типа «лабиринт» удельная мощность увеличивается с расходом от 185 до 200 мВт/см<sup>2</sup>, для РПП – от 194 до 214 мВт/см<sup>2</sup>. Видно, что более высокая мощность разряда демонстрируется для РПП при всех скоростях прокачки. Поэтому для дальнейших экспериментов использовали РПП при скорости потока 100 мл/мин.

Таблица 1. Максимальные удельные мощности при различных проточных полях и скоростях прокачки электролитов (состояние заряда батареи 50 %)

Скорость прокачки электролита, мл/мин	Максимальная удельная мощность, мВт/см <sup>2</sup>	
	Проточное поле типа «Лабиринт»	Равнодоступное проточное поле
50	185	194
75	190	201
90	182	202
100	200	214

В таблице 2 приведены значения кулоновской, вольтаической и энергетической эффективностей, а также глубина использования электролита и коэффициент удержания емкости для ячеек со смесью СА в качестве неолита, использующих мембраны Nafion 211 и Nafion 117. Кулоновская эффективность ячейки с мембраной Nafion 211 ниже на 13-14 %, чем соответствующая эффективность ячейки с мембраной Nafion 117, что объясняется прежде всего меньшей толщиной мембраны Nafion 211, то есть более интенсивным кроссовером бромсодержащих молекул из посолита в неолит. С другой стороны, в первом случае энергетическая эффективность выше примерно на 4 %, чем во втором случае, что объясняется большей плотностью тока циклирования ячейки с мембраной Nafion 117.

Таблица 2. Ключевые характеристики циклических заряд-разрядных испытаний

Тип мембраны	Nafion 211		Nafion 117		
	Плотность тока циклирования, мА/см <sup>2</sup>		200		
Номер цикла	Цикл 2	Цикл 10	Цикл 2	Цикл 10	Цикл 20
Глубина использования электролита, %	90,7	87,9	94,5	93,5	92,7
Коэффициент удержания емкости, %	99,8	99,6	100,1	99,8	99,9
Кулоновская эффективность, %	85,9	84,4	98,9	98,5	98,0
Вольтаическая эффективность, %	76,4	76,1	62,2	60,9	60,5
Энергетическая эффективность, %	65,7	64,2	61,5	60,0	59,2

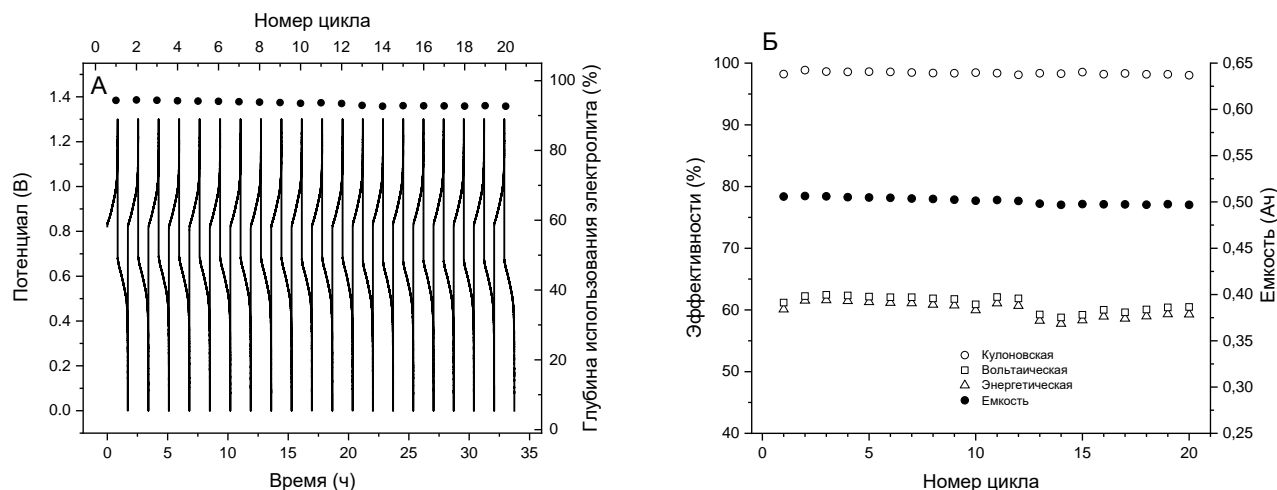


Рис. 2. (А) Циклирование постоянным током при  $0,2 \text{ A/cm}^2$  с использованием смеси СА в качестве неголита; (Б) Значения кулоновской, voltaической, энергетической эффективностей и разрядной емкости ячейки с мембраной Nafion 117 для каждого полного цикла

На рисунке 2 показаны кривые заряда-разряда для 20 циклов, глубина использования электролита, значения эффективностей и емкости в зависимости от номера цикла. Видно, что АБПРБ, использующая смесь СА в качестве неголита, демонстрирует приемлемую кратковременную стабильность. В конце двадцатого цикла емкость составила 0,50 Ач или около 6,7 Ач/л с учетом объема неголита и посолита.

#### Заключение

Таким образом, с использованием в качестве неголита смеси СА были оптимизированы конструкция и условия работы АБПРБ. Полученные результаты показывают перспективность данного решения для создания новых накопителей энергии, которые позволят добиться низкой стоимости энергии за кВт·ч.

Исследование выполнено за счет стипендии президента РФ молодым ученым СП-3759.2021.1.

#### Список литературы

1. E. Sánchez-Díez, E. Ventosa, M. Guarnieri, A. Trovò, C. Flox, R. Marcilla, F. Soavi, P. Mazur, E. Aranzabe, R. Ferret. Redox flow batteries: Status and perspective towards sustainable stationary energy storage // Journal Power Sources. – 2021. – Vol. 481. – № 228804.
2. Петров М.М., Модестов А.Д. и др. Проточные редокс-батареи: место в современной структуре электроэнергетики и сравнительные характеристики основных типов // Успехи химии. – 2021. – Т. 90. – № 6. – С. 677-702.

УДК 544.6

Пичугов Р.Д., Конев Д.В., Антипов А.Е., Спешилов И.О., Воротынцев М.А.

## ПРИМЕНИМОСТЬ МЕТОДА ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА С КОЛЬЦОМ К АНАЛИЗУ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ БРОМИД-АНИОНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH

Пичугов Роман Дмитриевич – кандидат физико-математических наук, ассистент научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»; e-mail: rompich90@gmail.com.

Антипов Анатолий Евгеньевич – доктор химических наук, профессор научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

Спешилов Иван Олегович – кандидат технических наук, научный сотрудник научно-образовательной лаборатории «Электроактивные материалы и химические источники тока»;

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

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

Конев Дмитрий Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электродных процессов в жидкостных системах ИПХФ РАН;

Воротынцев Михаил Алексеевич – кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией проточных редокс-батарей и электроактивных материалов ИФХЭ РАН;

ИПХФ Институт проблем химической физики РАН,

Россия, Московская область, г. Черноголовка, 142432, пр-т Академика Сахарова, д. 1.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Россия, Москва, 119071, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4.

*В работе исследован процесс окисления бромида натрия в нейтральных и щелочных буферных растворах в целях определения эффективного пути регенерации отработанного окислителя водородо-броматной проточной редокс-батареи.*

*Ключевые слова:* электроокисление бромида, трибромид-анион, вольтамперометрический анализ, вращающийся дисковый электрод с кольцом.

## ANALYSIS OF THE COMPOSITION OF BROMIDE ANION OXIDATION PRODUCTS IN AQUEOUS SOLUTIONS WITH DIFFERENT PH VIA ROTATING RING-DISK ELECTRODE METHOD

Pichugov R.D.<sup>1</sup>, Konev D.V.<sup>2,3</sup>, Antipov A.E.<sup>1</sup>, Speshilov I.O.<sup>1</sup>, Vorotyntsev M.A.<sup>2,3</sup>.

<sup>1</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry (Russian Academy of Sciences), Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> Institute of Problems of Chemical Physics (Russian Academy of Sciences), Chernogolovka, Russian Federation

*The process of sodium bromide oxidation in neutral and alkaline buffer solutions was studied in order to determine an effective way to regenerate the used oxidizer in a hydrogen-bromate redox flow battery.*

*Key words:* bromide oxidation, tribromide anion, voltametric analysis, ring rotating disk electrode.

Одними из перспективных химических источников тока являются проточные редокс-батареи (ПРБ), в которых электроэнергия хранится в жидкой окисленной или восстановленной форме химических веществ. Как и другие источники тока, ПРБ должны удовлетворять следующим требованиям: высокие плотности тока, высокая энергоёмкость, низкая стоимость, малое количество драгоценных металлов в конструкции устройства. По сравнению с другими системами фундаментальным недостатком большинства существующих ПРБ является их малая удельная мощность (менее 0.2 Вт/см<sup>2</sup> в случае ванадиевых и железо-хромовых редокс-батарей), что приводит к высокой стоимости энергии. С развитием водородо-бромных проточных батарей было показано, что удельная мощность ПРБ может достигать 1 Вт/см<sup>2</sup> [1]. Однако, при этом сохранялся целый ряд проблем, затрудняющих коммерциализацию таких систем, а именно низкая удельная энергоёмкость, а также токсичность и коррозионная активность брома. По мере решения

данных проблем был достигнут значительный прогресс в открытии и исследовании новых многоэлектронных окислителей. По этой причине недавно предложенный броматный окислитель привлек значительное внимание исследователей по двум причинам: чрезвычайно большой энергоёмкости благодаря высокой растворимости его литиевой соли и большой плотности энергии в результате многоэлектронного процесса электровосстановления бромат-аниона (6 электронов при переходе до бромида). Представленная броматная ПРБ при разряде демонстрирует удельную мощность величиной 1 Вт/см<sup>2</sup> для одномолярной концентрации электролита H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [2]. Однако, в целях реализации полного энергетического цикла водородо-броматной ПРБ была поставлена новая задача – регенерация отработанного окислителя. В частном случае – проведение конверсии от бромида до бромата, когда общая реакция образования бромата может быть



записана в следующем виде [3]:  $\text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ .

Известны два пути для проведения данной конверсии: (а) гетерогенное электроокисление бромида (через стадию образования брома) до бромата, которое может быть реализовано в кислой среде; (б) двухстадийный процесс с электрохимической стадией, при которой происходит окисления бромида в бром на электроде согласно реакции  $\text{Br}^- + \text{e}^- = 1/2 \text{Br}_2$  и химической стадией – диспропорционирования брома в объеме раствора на бромат и бромид с промежуточным образованием гипобромита  $\text{HOBr}$ .

Известны работы, которые описывают электрохимическое получение бромата [3, 4, 5, 6]. Так, например, одним из решений для сохранения высокой эффективности регенерации бромата может быть использован второй из указанных выше подходов для проведения конверсии, при котором электролиз происходит в щелочных растворах. При этом основным путем образования бромата является химическая реакция бромида с бромноватистой кислотой [7, 8], образующейся при диспропорционировании брома в щелочной среде. В литературе утверждается, что в случае химического образования бромата результирующая кулоновская эффективность процесса может достигать 100 %. Получение бромата таким способом было продемонстрировано несколькими научными группами. Так, в работе [3] при использовании  $\text{Ti}/\text{RuO}_2$  электродов утверждается, что бромат образуется в результате окисления гипобромита бромноватистой кислотой. При этом общая реакция является реакцией лишь третьего порядка, но на порядок быстрее реакции образования хлоратов при тех же температурах. В другой работе, Pavlovic и соавторы заявляют, что кулоновская эффективность образования бромата достигает 98-99 % в диапазоне pH между 8.5 и 9.5 при использовании ОРТА анодов [4].

Помимо учета кулоновской и вольтаической эффективности, при проведении электролиза требуется определить выход по току желаемого продукта и состав приэлектродного слоя. Традиционным электрохимическим методом для решения данной задачи является вращающийся дисковый электрод с кольцом (ВДЭК). Поскольку существующие литературные данные не описывают результаты проведения конверсии в нейтральных или щелочных растворах, возникла необходимость применить метод ВДЭК для электроокисления бромид-иона в нейтральных и щелочных растворах и получить данные для двухстадийного процесса получения бромата. Для решения данной задачи были проведены систематические исследования в буферных растворах. В частности, требовалось определить, допускает ли вольтамперометрический

анализ на кольце проводить исследование скорости диспропорционирования брома (разных его продуктов), а также определять качественный и количественный состав продуктов диспропорционирования брома в нейтральной и щелочной среде.

Основой энергетически выгодной регенерации окислителя водородно-броматной проточной редокс-батареи является процесс с двумя стадиями: (а) электрохимическая, при котором происходит окисление бромида в бром на электроде (согласно реакции  $\text{Br}^- + \text{e}^- = 1/2\text{Br}_2$ ), и (б) химическая – диспропорционирование брома в объеме раствора на бромат и бромид с промежуточным образованием гипобромита  $\text{HOBr}$ . Первая стадия идет с высокой скоростью и близким к 100% выходом по току, тогда как вторая стадия протекает с заметной скоростью только в нейтральных и щелочных растворах. С этой целью требовалось выяснить, в каких электролитах вторая стадия реакции идет с достаточной скоростью и от чего эта скорость зависит.

В работе дано сопоставление зависимостей коэффициентов улавливания от потенциала кольца при различных значениях параметров системы, чтобы изучить их влияние на состав продуктов окисления бромид-аниона с учетом последующих химических стадий при одинаковой концентрации бромида, заданном токе на диске, заданном количестве оборотов ВДЭК.

При вычитании фоновых токов было определено, что величина коэффициента улавливания при малых прикладываемых на диск токах (50 мкА, 100 мкА) определяется некорректно из-за эффекта «разности больших величин», т.к. величины токов протекающих побочных реакций сопоставимы с величинами токов целевых реакций. Поэтому для дальнейшего сравнения и анализа данных были использованы кривые, полученные при пропускании через диск тока максимальной величины 10 мА.

Представленные ниже графики на рисунках 1а и 1б позволяют проанализировать эффекты pH раствора (данные для различных pH собраны внутри каждого из рисунков), концентрации бромида и частоты вращения электрода.

Такое поведение в области нейтральных и слабощелочных значений pH (ниже 9) согласуется с ожиданиями, поскольку химические стадии, связанные с диспропорционированием брома, ускоряются в щелочных растворах ввиду сдвига равновесия этих стадий, так что при невысоких pH молекулы брома или иона  $\text{Br}_3^-$  достигают поверхности кольца без участия в химической реакции, причем во всем рассматриваемом интервале потенциалов скорость их восстановления на поверхности велика, так что проходящий через кольцо ток контролируется их транспортом.

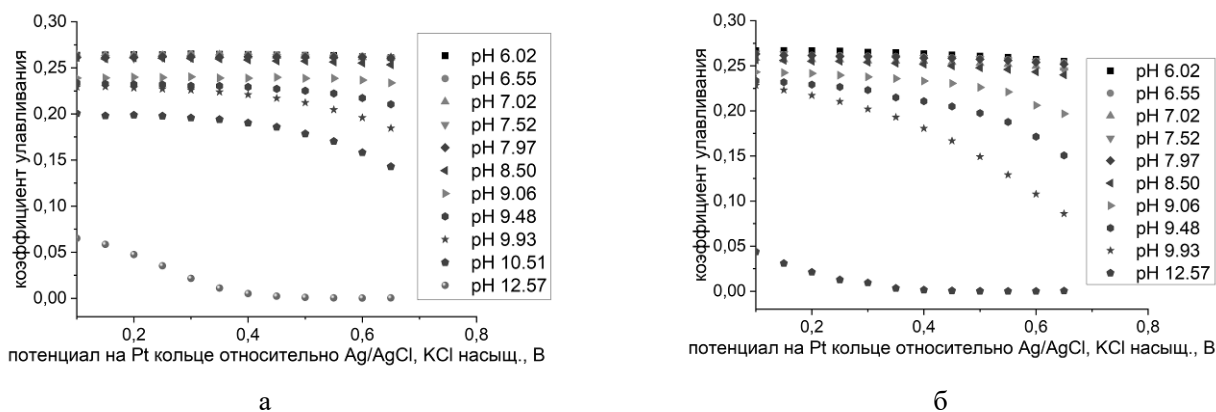


Рис. 1. Коэффициент улавливания при токе на диске 10 мА для растворов 1 М NaBr при различных рН. Скорость вращения дискового электрода: а – 200 об/мин, б - - 5000 об/мин

Напротив, в области более щелочных растворов (выше 9) наблюдается общая тенденция к появлению зависимости коэффициента улавливания от потенциала кольца, а именно понижение его значений прежде всего при более положительных потенциалах, тогда как при более отрицательных потенциалах сохраняются более высокие значения. Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что сдвиг в сторону более щелочных растворов ускоряет процессы диспропорционирования, что уменьшает суммарную концентрацию  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_3^-$ , а, соответственно, и ток на кольце при наиболее положительных потенциалах. При наиболее высоких рН этот ток (как и коэффициент улавливания) стремится к нулю, т.е. бром и трибромид-ион полностью подвергаются диспропорционированию, а продукты этих превращений не электроактивны в этом интервале потенциалов. Увеличение тока на кольце, т.е. коэффициента улавливания при более отрицательных потенциалах обусловлено тем, что в этих условиях на поверхности кольца начинают реагировать быстро не только  $\text{Br}_2$  и  $\text{Br}_3^-$ , но и  $\text{HOBr}$  ( $\text{OBr}^-$ ). При этом восстановление  $\text{BrO}^-$  (или недиссоциированной формы  $\text{HOBr}$ ) происходит при потенциале + 0.5 В, достигая диффузионного предела + 0.1 В. Поэтому, величина коэффициента улавливания в диапазоне потенциалов от 0 до 0.7 должна быть равна её максимальному значению, если не образуются другие бром-содержащие соединения. Как видно из рисунка 1а и 1б в, некоторых случаях максимальное значение коэффициента улавливания равно 0.26 не достигается, свидетельствуя об образовании бромат-аниона в щелочной среде (при  $\text{pH} > 9$ ). Основываясь на этом предположении, при определенных рН образуется только бромат.

В итоге показано, что в результате химической реакции диспропорционирования брома в щелочной среде образуется бромат и реакция протекает достаточно быстро, что идёт вразрез с известными литературными данными [3]. Таким образом, реакция диспропорционирования может быть

использована для регенерации отработанного окислителя в водородо-броматной проточной редокс-батарее.

Исследование выполнено за счет гранта Российской научной фонды (проект № 21-73-30029).

#### Список литературы

1. Cho K. T. et al. Optimization and analysis of high-power hydrogen/bromine-flow batteries for grid-scale energy storage // *Energy Technology*. – 2013. – 1(10) – P. 596-608.
2. Modestov A. D. et al. A Hydrogen–Bromate Flow Battery for Air-Deficient Environments // *Energy Technology*. – 2018. – 6(2) – P. 242-245.
3. Cettou P., Robertson P. M., Ibl N. On the electrolysis of aqueous bromide solutions to bromate // *Electrochimica Acta*. – 1984. – 29(7) – P. 875-885.
4. Pavlović O. Ž., Krstajić N. V., Spasojević M. D. Formation of bromates at a  $\text{RuO}_2\text{TiO}_2$  titanium anode // *Surface and Coatings Technology*. – 1988. – 34(2) – P. 177-183.
5. Bergmann M. E., Iourtchouk T., Rollin J. The occurrence of bromate and perbromate on BDD anodes during electrolysis of aqueous systems containing bromide: first systematic experimental studies // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2011. – 41(9) – P. 1109-1123.
6. Vacca A. et al. On the formation of bromate and chlorate ions during electrolysis with boron doped diamond anode for seawater treatment // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2013 – 88 (12) – P 2244-2251.
7. Osuga T., Sugino K. Electrolytic production of bromates // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – 104(7) – P. 448.
8. Johnson D. C., Bruckenstein S. A Ring-Disk Study of  $\text{HOBr}$  Formation at Platinum Electrodes in 1.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1970. – 117 (4) – P. 460.

УДК 667.6

Тапехина П.Н., Макаров А.В., Силаева А.А.

**АМИННОСОДЕРЖАЩИЕ МИКРОКАПСУЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ «ДВОЙНОЙ ЭМУЛЬСИИ»**

Тапехина Полина Николаевна – студент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий;

Макаров Алексей Викторович – ассистент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий, makarovalexey16@gmail.com;

Силаева Анна Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

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

*В работе исследованы закономерности процесса получения микрокапсул методом «двойной эмульсии».*

*Полученные образцы микрокапсул исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом термогравиметрического анализа (ТГА).*

*Ключевые слова: самовосстанавливающиеся покрытия, микрокапсулы, амины, эпоксидная оболочка.*

**AMINE-CONTAINING MICROCAPSULES OBTAINED BY THE "DOUBLE EMULSION" METHOD**

Tapekhina P.N.<sup>1</sup>, Makarov A.V.<sup>1</sup>, Silaeva A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

*The study explores the processes of microcapsule research using the "double emulsion" method. Obtaining microcapsules were studied by scanning electron microscopy (SEM) and by thermogravimetric analysis (TGA).*

*Keywords: self-healing coating, microcapsules, amine core, epoxy shell.*

**Введение**

Для получения самовосстанавливающихся покрытий в полимерную матрицу вносят микрокапсулы двух видов: микрокапсулы с восстанавливающим агентом и микрокапсулы с отвердителем. В качестве отвердителей часто применяют амины, поэтому особый интерес представляют технологии по их инкапсулированию. Однако, на практике микрокапсулирование жидкого амина представляет некоторые трудности поскольку он растворим в воде и большинстве органических растворителей. До настоящего времени аминсодержащие микрокапсулы, применяемые в системах самовосстановления, в основном получали путем вакуумной инфльтрации амина в полые полимерные микрокапсулы. Но у данных методов физической капсуляции есть проблемы, связанные с медленным проникновением материала ядра [1-3].

**Экспериментальная часть**

Метод «двойной эмульсии» является новым подходом для изготовления микрокапсул с аминным наполнителем. Для синтеза микрокапсул методом двойной эмульсии в качестве наполнителя выбран триэтилентетрамин (ТЭТА), а для формирования оболочки низкомолекулярная эпоксидная смола. Для формирования микрокапсул необходимо создать обратную эмульсию типа «вода в масле». В качестве гидрофобной фазы был выбран низкомолекулярный полидиметилсилоксан (ПДМС).

Данный метод представляет межфазную поликонденсацию, имеющую 3 ключевые особенности. Во-первых, вводят «форполимер» эпокси-амина для ускорения образования оболочки и, чтобы избежать расход материала сердцевин ТЭТА. Во-вторых, к ТЭТА было добавлено небольшое количество воды для

стабилизации эмульсии. В-третьих, использовался полиметилсилоксан в качестве дисперсионной среды. Стабильные капли эмульсии могут образовываться при перемешивании, т.к. ни преполимер, ни материал оболочки не растворимы в ПДМС.

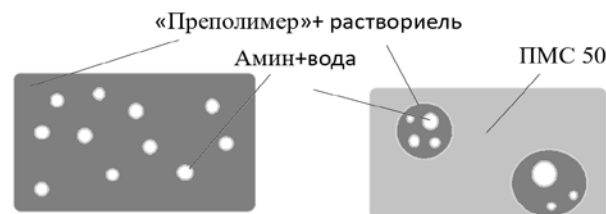


Рис. 1. Схема «двойной эмульсии»

Процесс получения микрокапсул состоит из следующих стадий:

- получение «преполимера» для оболочки микрокапсул;
- приготовление ядра микрокапсулы (водная фаза);
- получение эмульсии «преполимер»/ТЭТА;
- получение эмульсии («преполимер»/ТЭТА/ПМС 50);
- фильтрация, сушка.

При проведении процесса микрокапсулирования ТЭТА при перемешивании и введении эпоксидной смолы непосредственно в смесь ТЭТА и ПДМС происходит неконтролируемое образование сшитой структуры.

Для создания более стабильной эмульсии получали преполимер на основе эпоксидной смолы и ТЭТА. Смешивали компоненты в эквимолярном соотношении при температуре 50 °С в течение 10 минут, снижения вязкости и лучшего распределения ТЭТА в преполимере, который разбавляли растворителем 646.

Для формирования первой эмульсии ТЭТА смешивали с водой, затем вводили в разбавленный

преполимер. В предварительно подогретый ПДМС вводили эмульсию ТЭТА в преполимере, перемешивание проводили до образования микрокапсул. Полученные микрокапсулы исследовали методами растровой микроскопии и СЭМ (рис. 2-3).

Исследования с помощью СЭМ показали, что микрокапсулы, полученные данным методом, имеют сплошную поверхность оболочки. Размер микрокапсул варьируется в широком интервале (от 20 до 500 мкм). Имеется высокая полидисперсность частиц. Фракцию с необходимым размером возможно отобрать с помощью вибросита подходящего размера.

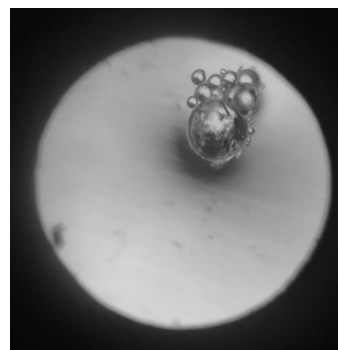


Рис. 2. Микрофотография микрокапсул, наполненных ТЭТА

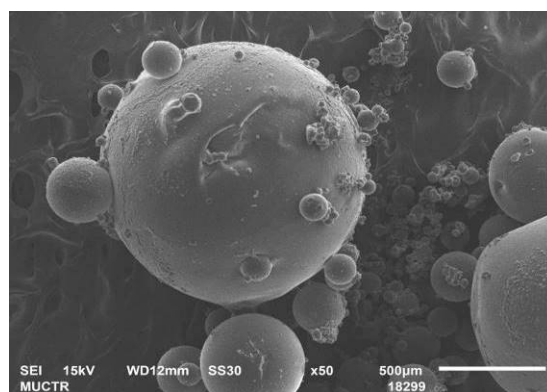
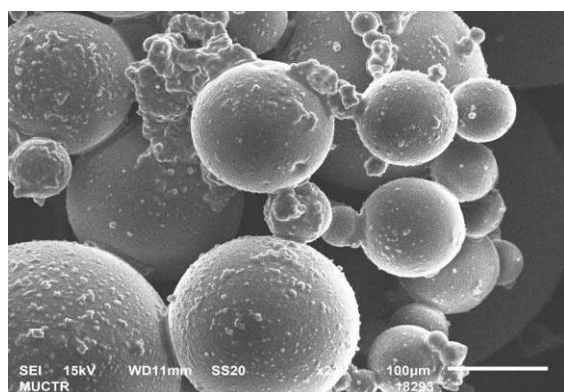


Рис. 3. СЭМ – микрофотографии микрокапсул с ТЭТА при увеличении  $\times 100$  (а),  $\times 50$  (б)

Для того, чтобы определить успешность инкапсулирования амина, провели исследования методом термогравиметрического анализа (рис.4).

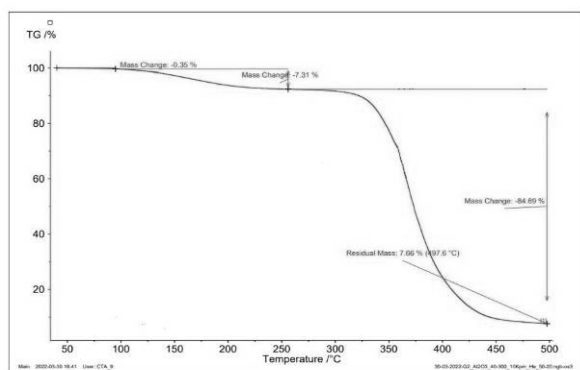
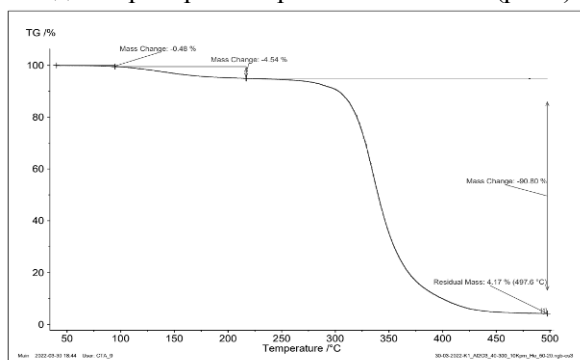


Рис. 4. Термогравиметрический анализ: а) микрокапсулы, б) эпоксидные гранулы

Для проведения исследования были получены эпоксидные гранулы в системе с ПДМС, но без добавления ядра ТЭТА. Видно, что потеря массы у полимерных гранул и капсул начинается при температуре ниже 100 °С. Можно предположить, что эта ступень графика соответствует процессу испарения

растворителя. Вторая ступень ТГА у гранул начинается с 270 °С, что соответствует температуре деструкции сшитой эпоксидной смолы.

Как видно из рисунка 4, у микрокапсул вторая ступень начинается с 220 °С, что может говорить о начале испарения ТЭТА, переходящей в дальнейшую деструкцию эпоксидной оболочки.

### Заключение

Капсуляция аминов является непростой задачей, так как невозможно применить классическую поликонденсацию на границе раздела фаз. Однако, данный метод может решить эту проблему. Микрокапсулы, полученные методом «Двойной эмульсии» можно использовать в самовосстанавливающихся покрытиях с 2-ми видами капсул. Наиболее распространенной матрицей для введения микрокапсул в ПКМ или ЛКМ является эпоксидная. Поэтому средство оболочки с матрицей будет большим плюсом при диспергировании в системе.

### Список литературы

1. Manorama Tripathi, Devendra Kumar, Prasun Kumar Roy, «Microencapsulation of reactive amine by interfacially engineered epoxy microcapsules for smart applications» // Iranian Polymer Journal. – 2017. –V. 26. –P.489–497.
2. HongLin Hu, Lu Zhang, RuiLian Yu, LiYe Yuan, YunHua Yang, XiaoDong He, JinMing Wang, ZhongPing Li «Microencapsulation of ethylenediamine and its application in binary selfhealing system using dual-microcapsule» // Materials and Design. –2020. –V. 189. – P. 108535.
3. H. Jin, C.L. Mangun, D.S. Stradley, J.S. Moore, N.R. Sottos, S.R. White, Self-healing thermoset using encapsulated epoxy-amine healing chemistry // Polymer. – 2012. –№ 53581. –P.587.

УДК 541.64:547.241

Фам Ван Тхуан, Биличенко Ю.В.

**СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИАРИЛОКСИЦИКЛОФОСФАЗЕНОВ**

Фам Ван Тхуан – аспирант кафедры химической технологии пластических масс; phamthuan9011@gmail.com.

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

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

*В настоящей работе осуществлен синтез и исследование смешанных олигомерных эпоксиарилоксициклофосфазенов реакцией окисления м-хлорнабзойной кислотой аллильных групп в органофосфазенах на основе гексахлорциклотрифосфазена, 4-аллил-2-метоксифенола и метил-4-гидроксибензоат. Конечные и промежуточные продукты охарактеризованы ЯМР  $^{31}\text{P}$ - спектроскопией и MALDI-TOF масс-спектрометрией.*

*Ключевые слова:* гексахлорциклотрифосфазен, арилоксициклофосфазены, эпоксиорганофосфазены, метилпарабен, эвгенол.

**SYNTHESIS OF OLIGOMERIC EPOXYARYLOXYCYCLOPHOSPHAZENES**

Pham Van Thuan, Bilichenko Yu.V.

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

*In the present work, the synthesis and study of mixed oligomeric epoxyaryloxy cyclophosphazenes by the reaction of oxidation of allyl groups in organophosphazenes based on hexachlorocyclotriphosphazene, 4-allyl-2-methoxyphenol, and methyl-4-hydroxybenzoate with m-chloroperbenzoic acid were carried out. The final and intermediate products were characterized by  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy and MALDI-TOF mass spectrometry.*

*Key words:* hexachlorocyclotriphosphazene, aryloxy cyclophosphazenes, epoxyorganophosphazenes, methylparaben, eugenol.

Арилоксициклофосфазены – это эффективные химические модификаторы, которые вводят в полимерные цепи посредством химического связывания, что приводит к улучшению не только огнестойкости, но и механических свойств полимерных композиций [1, 2]. Поэтому интересным представляется синтез и дальнейшее использование в качестве модификаторов полимерных материалов арилоксициклотрифосфазенов (АрФ) с различными заместителями у атома фосфора.

Функциональные эпоксиорганофосфазены (ЭФ) в качестве модифицирующих добавок к эпоксидным олигомерам (ЭО) придают композиционным материалам на основе последних повышенную стойкость к горению, улучшенные механические характеристики, увеличивает термическую устойчивость. На данный момент одним из способов улучшения свойств эпоксидных смол является введение в их состав ЭФ [3, 4] в качестве активного модификатора и отвердителя [4].

Исходным фосфазеном для получения смешанных олигомерных арилоксициклофосфазенов в данной работе являлся гексахлорциклотрифосфазен (ГХФ), так как он является основной составной частью смеси циклических хлорфосфазенов, получение которой технологично и легко реализуемо в промышленных масштабах. К тому же, его довольно просто можно получить и очистить в лабораторных условиях. В качестве заместителей были выбраны метил-4-гидроксибензоат (метилпарабен), который достаточно стабилен и при этом с легкостью подвергается реакции карбоксилирования, и 4-аллил-

2-метоксифенол (эвгенол), обладающий антисептическими и противовоспалительными свойствами.

**Экспериментальная часть**

*Синтез трис-(4-аллил-2-метоксифеноксид)-трис-(4-метилкарбоксифеноксид)циклотрифосфазена с последовательным введением эвгенола и натрий метилпарабена*

В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механическим перемешивающим устройством, термометром и обратным холодильником, в 150 мл диоксана загружали 7,08 г (0,04310 моль) эвгенола и 0,99 г (0,0431 моль) металлического натрия. Реакционную массу выдерживали при перемешивании до полного растворения натрия. После полного растворения металлического натрия к полученной смеси добавляли 5 г (0,0144 моль) ГХФ. Реакционную смесь нагревали до 102°C и перемешивали в течение 5 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и сушили в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

К полученному продукту добавляли натрий метилпарабен 12,5 г (0,0718 моль) и ацетон 100 мл. Реакцию вели при 64°C 8 часов. По окончании реакции полученную смесь фильтровали, растворитель удаляли при пониженном давлении и осаждали многократным объемным избытком дистиллированной воды для удаления хлорида натрия и избытка фенолята. Выпавший в осадок продукт растворяли в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , сушили безводным

сульфатом магния, растворитель отгоняли, остаток досушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. В итоге получили 7,5 г продукта. Выход составил 64%.

*Синтез эпоксипроизводных на основе трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена*

В двугорлую колбу вместимостью 100 мл, снабженную магнитной мешалкой, загружали 2 г (0,00186 моль) трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена и растворяли его в 10 мл хлористого метилена. При перемешивании по каплям добавляли 3,72 (0,021 моль) м-хлорнадбензойной кислоты, предварительно растворенной в 20 мл хлористого метилена. Реакцию вели при 25<sup>0</sup>С в течение 40 часов. После окончания синтеза промывали реакционную массу водным раствором сульфита натрия, соды, затем дистиллированной водой и сушили прокаленным сульфатом магния. После отгонки хлористого метилена продукт сушили при 40<sup>0</sup>С в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы. В итоге получали 1,4 г желтого твердого продукта. Выход составил 72 %.

*Методы анализа*

Для идентификации получаемых веществ применялись методы <sup>1</sup>Н и <sup>31</sup>Р-ЯМР спектроскопии и MALDI-TOF масс-спектрометрии. <sup>31</sup>Р и <sup>1</sup>Н-ЯМР спектры снимали на спектрометре «Bruker CXP-200» при частоте 81 и 200 МГц соответственно. MALDI-TOF масс-спектрометрию осуществляли на приборе Bruker Auto Flex II.

### Обсуждение результатов

Синтез олигомерных эпоксиарилоксифосфазенов осуществляли в три стадии:

1. получение (4-аллил-2-метоксифенокси)-хлорциклотрифосфазеновых производных;
2. синтез смеси различных (4-аллил-2-метоксифенокси)-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазенов;
3. окисление аллильных групп в арилоксифосфазенах м- хлорнадбензойной кислотой.

На первой стадии проводили взаимодействие ГХФ с 4-аллил-2-метоксифенолятом натрия при мольном соотношении 1:3,5 в среде диоксана при 102<sup>0</sup>С, 5 ч. По данным ЯМР <sup>31</sup>Р спектроскопии

полученный продукт представляет собой смесь арилоксифосфазенов (АрХФ), со степенью замещения хлора *n* от 3 до 4 (схема 1, рис. 1).

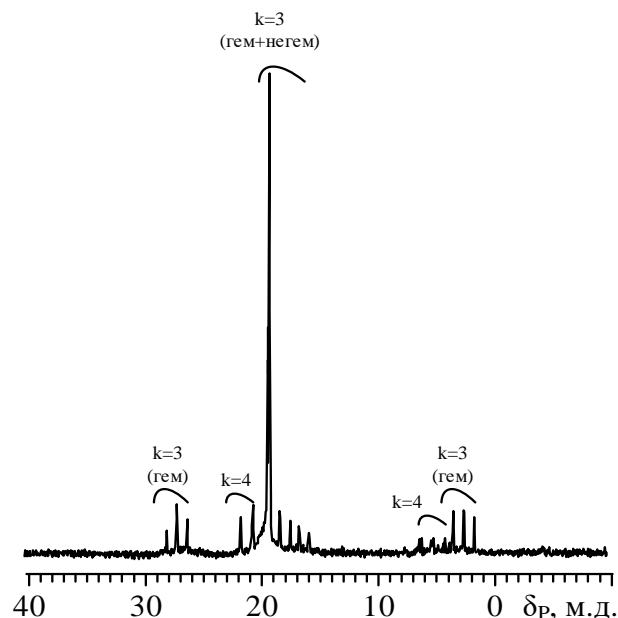
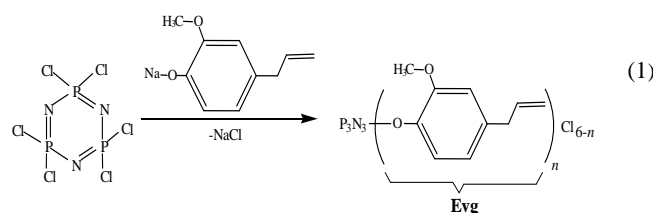
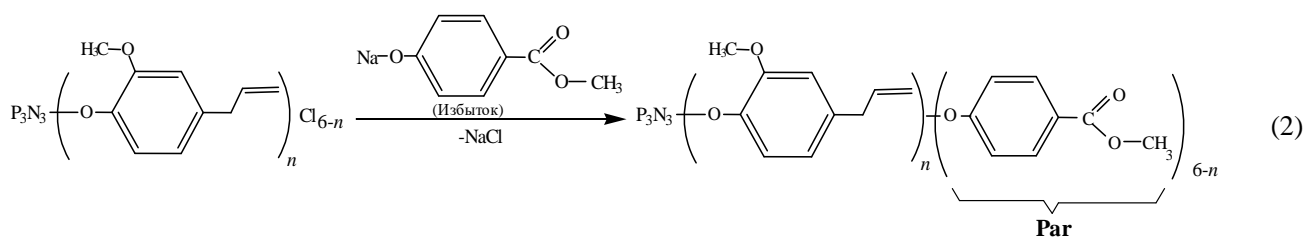


Рис. 1. <sup>31</sup>Р ЯМР спектр продукта взаимодействия ГХФ с 4-аллил-2-гидроксифенолятом натрия при мольном соотношении ГХФ: Evg = 1:3,5 в среде диоксана, *t* = 102<sup>0</sup>С, *τ* = 5 ч

Затем осуществляли реакцию взаимодействия синтезированного АрХФ с натрий метилпарабеном при мольном соотношении 1:3,3 в среде ацетона при 64<sup>0</sup>С, 8 ч (схема 2).

Синглет при  $\delta_P = 10,4$  м.д. на фосфорном спектре конечного продукта подтверждает полное замещение атомов хлора в фосфазеновом цикле на эвгенольные и метилпарабеновые группы (рис. 2а) и данные MALDI-TOF масс-спектрометрии свидетельствуют о наличии только двух гомологов с *n* = 3 и 4 с *m/z* = 1077 и 1089 соответственно (рис. 2б).



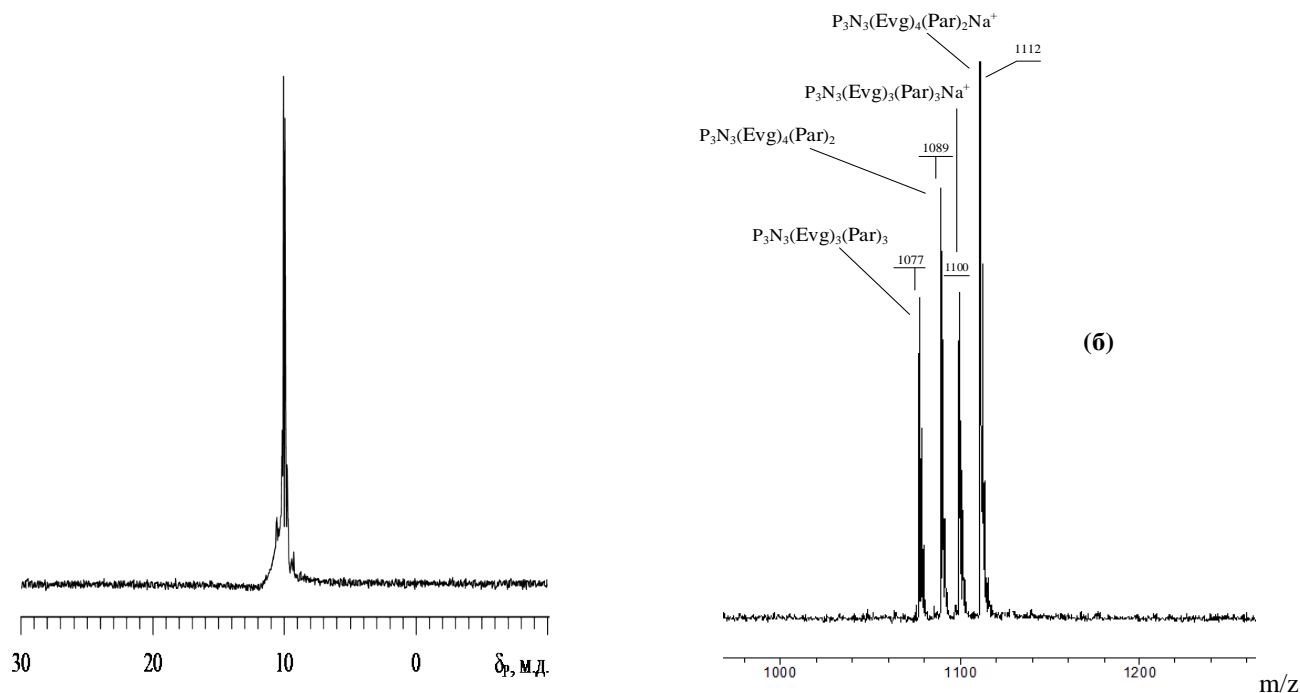
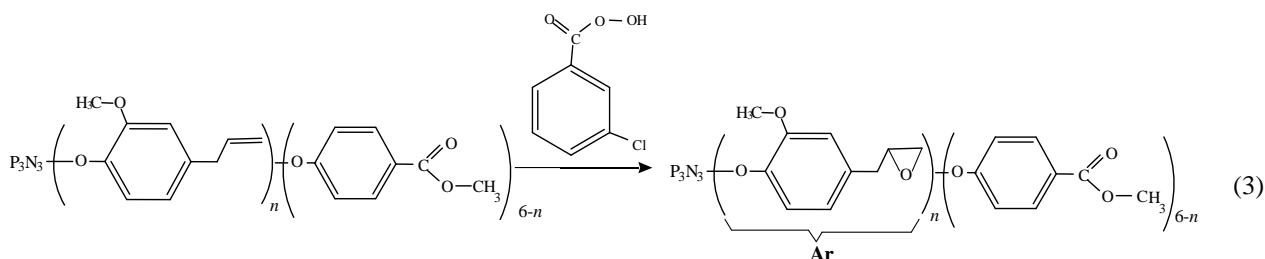


Рис. 2.  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектр (а) и MALDI-TOF масс-спектр (б) продукта взаимодействия эвгенольного производного с метил-4-гидроксибензоатом натрия при мольном соотношении ЭПФ:Par = 1:3,3, в среде ацетона,  $t = 64^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 8$  ч

Продукт трис-(4-аллил-2-метоксифенокс)-трис-(4-метилкарбоксифенокс)циклотрифосфазена в дальнейшем окисляли м-хлорнадбензойной кислотой (м-ХНБК) с получением эпоксипроизводных (схема 3):



Реакцию вели 40 часов при комнатной температуре в хлористом метиле при 6-кратном и 12-кратном избытке м-хлорнадбензойной кислоты по отношению к арилоксифосфазенам.

Из анализа  $^1\text{H}$  ЯМР-спектров (рис. 3) следует, что эпoxidирование трис-(4-аллил-2-метоксифенокс)-трис-(4-метилкарбоксифенокс)циклотрифосфазена при мольном соотношении 1:6 прошло не полностью (Б), а при мольном соотношении 1:12 полностью (В), т.к. исчезли сигналы протонов аллильных групп (д, е, и),

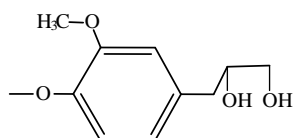
и появились сигналы протонов оксиранового цикла (л, к, с) в области 2,6-3,2 м.д.

Состав эпоксиарилоксифосфазенов определяли по MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 4). Следует отметить, что помимо основных эпоксифосфазеновых производных, смесь содержит незначительные количества продуктов взаимодействия эпокси групп в фосфазене со следами воды, которая всегда присутствует в м-ХНБК (Таблица 1).

Таблица 1. Основные продукты по данным MALDI-TOF масс-спектрометрии

m/z	Расчетная молекулярная масса	Формулы соединений	Содержание гомолога в продукте, масс. %
1127	1125	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{Par})_3(\text{Ar})_3$	37,88
1143-1146	1143	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{Par})_3(\text{Ar})_2(\text{Ar}')^1$	3,95
1183-1185	1179	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{Par})_3(\text{Ar}')^3$	2,39
1155	1153	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{Par})_2(\text{Ar})_4$	47,32
1171-1173	1171	$\text{P}_3\text{N}_3(\text{Par})_2(\text{Ar})_3(\text{Ar}')^1$	8,46

где Ar':



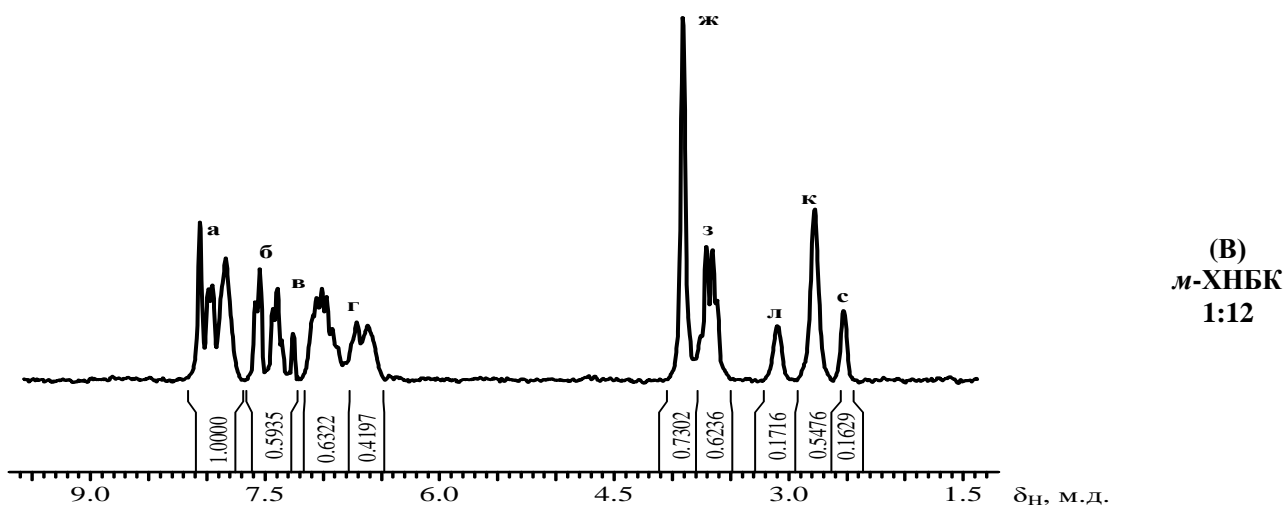
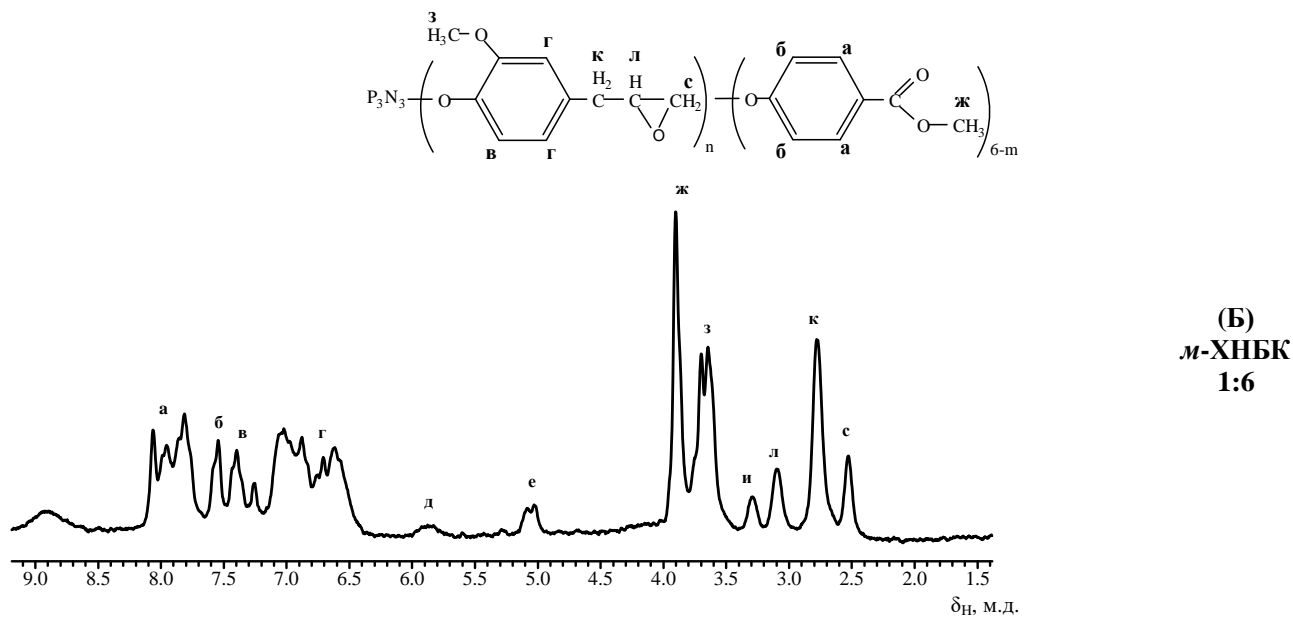
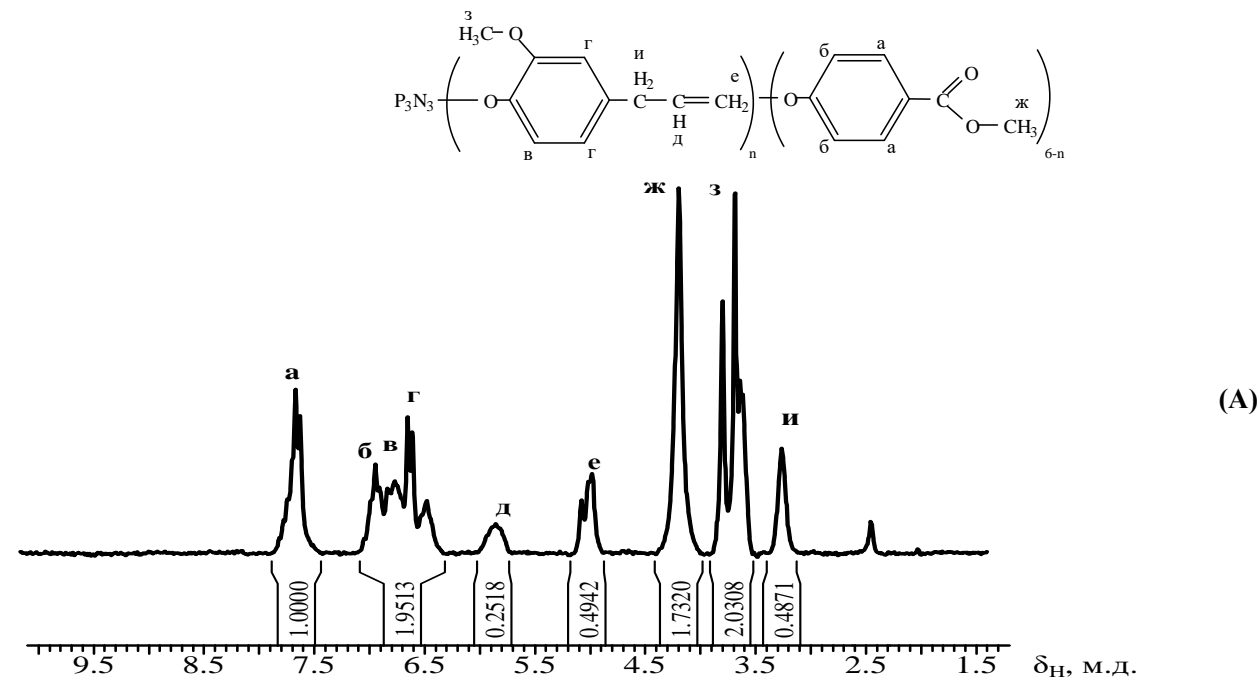


Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена (А); продукта его эпексидирования при мольном соотношении трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена: м-хлорнадбензойная кислота 1:6 (Б) и при мольном соотношении 1:12 (В) в среде хлористого метилена в течение 40 ч



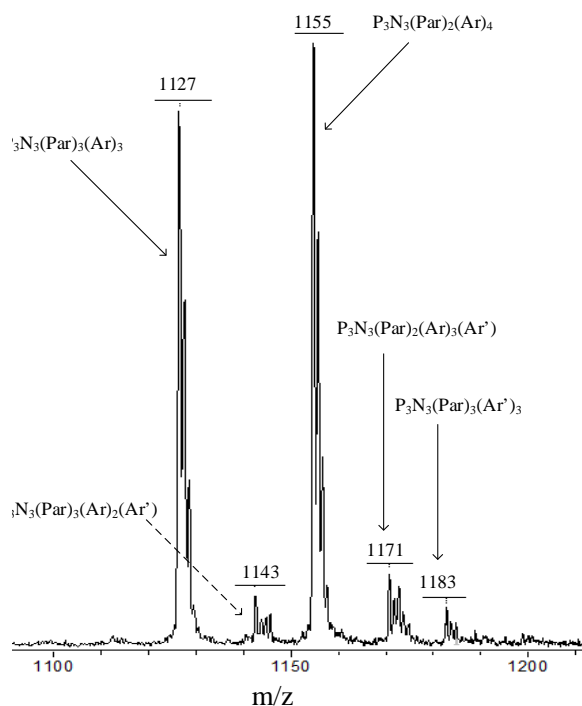


Рис. 4. MALDI-TOF масс-спектр соединения трис-(4-эпокси-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена, полученного при мольном соотношении трис-(4-аллил-2-метоксифенокси)-трис-(4-метилкарбоксифенокси)циклотрифосфазена: м-хлорнадбензойная кислота 1:12 в среде хлористого метилена в течение 40 ч (В)

Охарактеризованные продукты содержат разное количество гомологов в соответствии с расчетной молекулярной массой.

### Заключение

Полученные эпоксифосфазены могут быть использованы в качестве модификаторов промышленных эпоксидных олигомеров.

### Список литературы

1. Devapal, D. Phosphazene-based polymers as atomic oxygen resistant materials / D.Devapal, S. Packirisamy, C.P. Reghunadhan Nair et al. // J. Mater. Sci. –2006. – V.41.– P. 5764-5766.
2. Fei, S.T. Inorganic–organic hybrid polymers with pendent sulfonated cyclicphosphazene side groups as potential proton conductive materials for direct methanolfuel cells / S.T. Fei, R.M. Wood, D.K. Lee et al. // Jour. Memb. Sci. – 2008. – V.320. – P. 206-214.
3. Liu, H. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxythermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flameretardancy / H. Liu, X. Wang, D. Wu // Polym. Deg. Stab. – 2014. – V. 103. – №. 1.– P. 96-112.
4. Xiaojun, G. Synthesis and characterization of a novel curing agent for epoxy resin based on phosphazene derivatives / G. Xiaojun, W. Hao, H. Xiaobin et al. // Journal of Macromolecular Science, Party A: Pure and Applied Chemistry. – 2010. – V. 47. – P. 828 - 832.

УДК 678.686.046

Хохлова Е.В., Горбунова И.Ю., Полунин С.В., Морозова П.А.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИАМИННЫХ СВЯЗУЮЩИХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОСТОЙКИМИ ТЕРМОПЛАСТАМИ

Хохлова Евгения Викторовна – студент бакалавриата 4-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс; z.hohlova@mail.ru.

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

Полунин Степан Владимирович – аспирант 3-го года обучения кафедры технологии переработки пластмасс, ассистент кафедры технологии переработки пластмасс; mcpion@gmail.com.

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

*Работа посвящена исследованию процессов отверждения эпоксидной смолы, модифицированной смесью полиэфиримидов и поликарбоната. В качестве отвердителя использовали 4,4'-диаминодифенилсульфон, относящийся к отвердителям горячего типа. Процесс отверждения был исследован реокинетическим методом с помощью прибора Реотест 2.1 в режиме постоянного сдвига при 180 °С. Определено, что процесс отверждения протекает через стадию микрогелеобразования, а увеличение содержания поликарбоната в присутствии 10 массовых частей полиэфиримидов резко уменьшает время гелеобразования эпоксидной связующей.*

*Ключевые слова:* полиэфиримид, эпоксидиановая смола, связующие, поликарбонат, реокинетика.

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

Khokhlova E.V., Gorbunova I.Yu., Polunin S.V., Morozova P.A.

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

*The work is devoted to the study of the curing processes of epoxy resin modified with a mixture of polyetherimide and polycarbonate. The curing agent was 4,4'-diaminodiphenylsulfone, which appears to be a hot type. The curing process was studied by the rheokinetic method using the Reotest 2.1 device in the constant shear mode at 180°C. It is determined that the process of curing the draft through the stage of microgelation, and the increase in the content of polycarbonate in the presence of 10 weight parts of polyetherimide is a sharp measurement of the gel time of the epoxyamine binder.*

*Key words:* polyetherimide, epoxy resin, binders, polycarbonate, rheokinetic.

### Введение

В настоящее время во многих областях промышленности получили широкое распространение композиционные материалы. Композиционный материал (КМ) – материал, состоящий из двух или более фаз: матрицы и наполнителя. Фазы удерживаются между собой за счёт сил адгезии. Полимерная матрица – непрерывная фаза, в которую вводятся частицы наполнителя (разные по величине и форме) [1]. Полимерные материалы часто не имеют достаточной прочности и жесткости, чтобы обеспечить требования, предъявляемые к конструкциям. Введение различных армирующих наполнителей позволяет улучшить эти свойства, что позволяет использовать наполненные полимеры как конструкционные материалы. Использование композиционных материалов вместо традиционных, позволяет уменьшить вес продукта, не снижая при этом его прочностные характеристики [2].

Модифицирование композиционных материалов (в частности - термопластами) позволяет повысить их физико-механические характеристики, а также расширить температурный интервал эксплуатации

изделий. Важной тенденцией в химии полимеров является получение модифицированных эпоксидных смол с использованием новых добавок или соединений, которые, как ожидается, будут обладать высокими ударными характеристиками и теплостойкостью. Также введение модификатора в эпоксидные связующие способствует регулированию технологических и эксплуатационных характеристик системы при изготовлении полимерных композиционных материалов [3].

Эпоксидные смолы, содержащие две или более эпоксидные группы в цепи, представляют наибольший интерес среди реактопластичных полимеров. Как известно, неотвержденные эпоксидные смолы малозначимы [4]. Они должны реагировать с подходящим отверждающим агентом, таким как амины и ангидриды, чтобы образовать трехмерную сшитую структуру, что дает им отличные механические свойства и термостабильность. Свойственная высокая сила адгезии и хорошая технологичность позволяют применять эпоксидные смолы в качестве адгезивов, покрытий в электронике и в качестве связующего для армированных композиционных материалов [5].

К сожалению, эпоксидные смолы по своей природе представляют собой хрупкий материал с плохой трещиностойкостью и низкой ударной вязкостью при комнатной температуре. Для того, чтобы преодолеть эти недостатки разработано множество методов. В общем случае, главной стратегией, применяемой для упрочнения эпоксидных смол, является добавление второй микрофазы в систему. Эта вторая микрофаза вводится в эпоксидную смолу в процессе отверждения. Таким образом формирующаяся многофазная система способна улучшить прочность к растрескиванию [6].

Часто используются такие модификаторы, как резиновая крошка, неорганические наночастицы, жидкокристаллические полимеры и термопласты. Многие из этих добавок хотя и способствуют повышению прочности эпоксидных смол, но их недостатки, как, например, снижение модуля и снижение температуры эксплуатации ограничивают применение эпоксидных смол в аэрокосмической промышленности [3].

Одними из таких термостойких термопластичных модификаторов являются полиэфиримид и поликарбонат. Применение данных термопластов в качестве модификатора, повышающего прочностные характеристики, обусловлены его химическим строением.

Поликарбонат – хорошо известный инженерный термопласт, обладающий высокими эксплуатационными характеристиками. Это прочный, легкий и оптически прозрачный термопласт, обладающий высокой ударной вязкостью, стабильностью размеров и хорошими электрическими свойствами. Такое сочетание свойств делает его уникальным среди множества других термопластичных модификаторов [7].

Полиэфиримид является аморфным гетероцепным термопластом, который обладает высокой термостойкостью, превосходной размерной и термической стабильностью, химической стойкостью и огнестойкостью. Ключевые свойства полиэфиримида: высокая прочность, повышенные жесткость и твердость, высокая деформационная стабильность, сопротивление ползучести, низкий коэффициент теплового расширения, высокая химическая стабильность, устойчивость к погодным условиям, высокий крутящий момент, совместимость с пищевыми продуктами [8-10].

Целью данной работы является изучение реологических свойств связующего на основе эпоксидного олигомера, модифицированного поликарбонатом и полиэфиримидом в различных соотношениях.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы: эпоксидный олигомер ЭД-20 (ГОСТ 10587-72), отвердитель - 4,4'-диаминодифенилсульфон (ДАДФС), термопласты: 1) полиэфиримид (Ultem 1010), поликарбонат (ПК) (марка Macrolon 2800,

производитель компания Bayer). Отвердитель смешивался с матрицей в соотношении 30 на 100 массовых частей.

Методика приготовления композиций состояла в следующем.

В чистой сухой фарфоровой ёмкости взвешивается необходимое количество смолы ЭД-20 и соответствующее количество термопластичных модификаторов, и смесь тщательно перемешивается с помощью верхнеприводной мешалки при повышенной температуре, затем добавляется необходимое количество отвердителя, и процесс смешения продолжается в течение 25 минут при 120 °С для равномерного распределения отвердителя по объему смеси.

В работе изучали реокинетику процессов отверждения. Исследование реокинетики процессов отверждения проводилось на вискозиметре «Реотест 2.1» с измерительной системой конус-плита при скорости сдвига 1 с<sup>-1</sup>. Исследуемый состав затем наносили на рабочую плоскость устройства и каждую секунду определяли изменение параметра  $\alpha$  в процессе реакции отверждения.

Зависимость логарифма сдвиговой вязкости от логарифма времени отверждения (рис. 1) можно линеаризовать тремя участками, которые будут иметь разный тангенс угла наклона ( $\alpha$ ). На первом участке  $\alpha = 1$ , происходит рост молекулярной массы линейного олигомера.

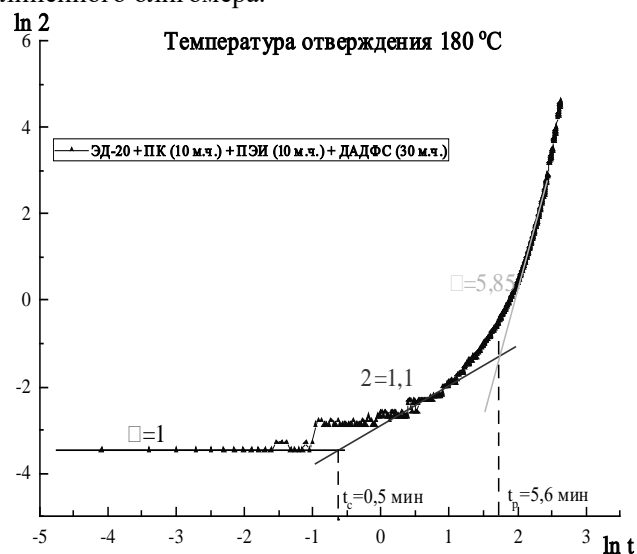


Рис. 1. Зависимость логарифма сдвиговой вязкости от логарифма времени отверждения для системы ЭД-20+ПК (10 м.ч.) + ПЭИ (10 м.ч.) + ДАДФС (30 м.ч.) при 180 °С

На втором участке, начало которого характеризуется некоторой критической точкой  $t_c = 0,5$  мин, где  $\alpha = 1,1$ , происходит разветвление изначально линейного олигомера, на третьем участке, начало которого отмечается другой критической точкой  $t_p = 5,6$  мин, а тангенс угла наклона  $\alpha = 5,85$ , на данном участке происходит стадия микрогелеобразования.

Таким образом, в данной системе гель-фракция появляется до точки гелеобразования ( $t^*$ ), после

которой происходит резкое увеличение ее выхода наряду с понижением содержания золь-фракции.

Тангенс угла наклона  $\alpha$  линеаризованных участков является составляющей уравнения Малкина-Куличихина, отражающего связь вязкости во времени с рядом факторов (1):

$$\eta = (f \cdot K \cdot t)^\alpha, \quad (1)$$

где  $f$  – функциональность олигомера,

$K$  – константа скорости реакции,

$t$  – время,

$\alpha$  – константа.

На рисунке 2 изображены кривые зависимости сдвиговой вязкости от времени отверждения, полученные в режиме постоянного сдвига. Поскольку ранее в исследованиях было установлено, что время гелеобразования у чистой ЭД-20 с 30 м.ч. ДАДФС составляет примерно 30 минут при 180 °С, то следует отметить, что системы, содержащие 10 м.ч. ПЭИ и 5 м.ч. ПК, и системы, содержащие 10 м.ч. ПЭИ и 7,5 м.ч. ПК, имеют схожее время гелеобразования, что вероятно свидетельствует о незначительном влиянии малых количеств поликарбоната на процесс отверждения эпоксидного олигомера в присутствии полиэфиримида.

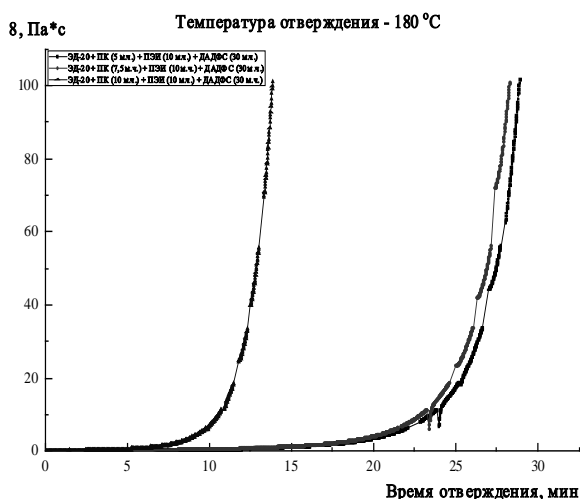


Рис.2. Зависимость сдвиговой вязкости от времени отверждения для систем на основе ЭД-20, содержащих 10 м.ч. полиэфиримида и поликарбонат в различных соотношениях при 180 °С

Однако, при повышении содержания ПК до 10 м.ч., время гелеобразования значительно снижается. Время гелеобразования ( $t^*$ ) для исследованных систем рассчитано по зависимостям обратной вязкости (рис. 3) от времени отверждения. Так как в момент гелеобразования, когда сетка зацеплений сформировалась по всему объему реакционной смеси, вязкость стремится к бесконечности ( $\eta \rightarrow \infty$ ), то обратная вязкость будет стремиться к нулю ( $1/\eta \rightarrow 0$ ).

Время гелеобразования ( $t^*$ ) из данных реометрии определено по точке пересечения прямой  $1/\eta=f(t)$  с осью абсцисс. Для более наглядного изменения времени гелеобразования в системах на основе ЭД-20, модифицированных полиэфиримидом в

количестве 10 м.ч. и поликарбонатом в различных соотношениях, была построена диаграмма (рис. 4).

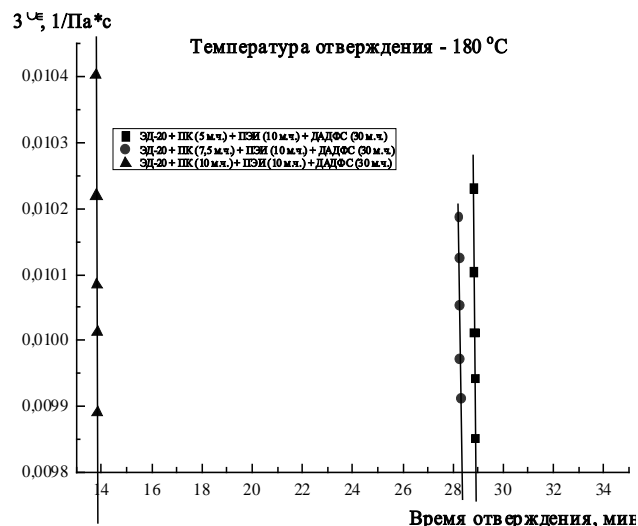


Рис. 3. Зависимость обратной сдвиговой вязкости от времени отверждения для систем на основе ЭД-20, содержащих 10 м.ч. полиэфиримида и поликарбонат в различных соотношениях при 180 °С

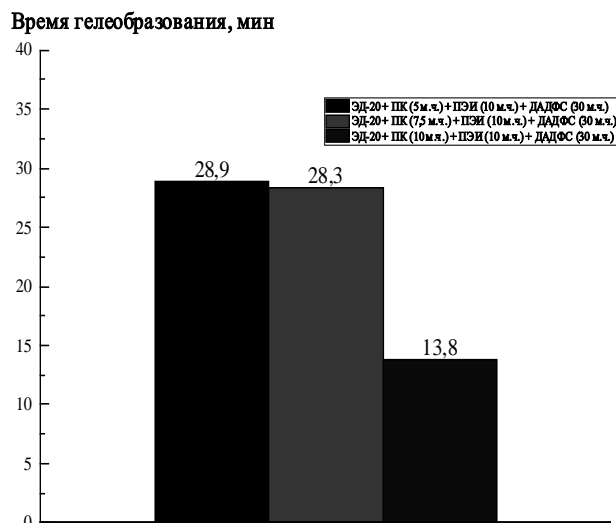


Рис. 4. Диаграмма времени гелеобразования ( $t^*$ ) для систем на основе ЭД-20, содержащих 10 м.ч. полиэфиримида и поликарбонат в различных соотношениях при 180 °С

Наименьшее время гелеобразования ( $t^*=13,8$  мин) у системы с 10 м.ч. ПЭИ и 10 м.ч. ПК, по-видимому, объясняется тем, что поликарбонат, который согласно многим исследованиям взаимодействует с эпоксидным олигомером, ускоряет процесс отверждения, наряду с полиэфиримидом, который в процессе отверждения выделяется в отдельную фазу тем раньше, чем сильнее взаимодействие ПК и ЭД-20, которое проявляется тем больше, чем больше в системе самого поликарбоната. В этом случае, в момент, когда процесс отверждения перестает быть гомогенным, у отверждающейся системы на некоторый промежуток времени снижается вязкость, а процесс отверждения ускоряется.

### Заключение

Введение смеси поликарбоната и полиэфиримида в эпоксидный олигомер не меняет общего характера отверждения связующего, а моменту гелеобразования предшествует стадия микрогелеобразования. Выяснено, что при постоянном содержании полиэфиримида 10 м.ч. и варьировании содержания поликарбоната (5 и 7,5 м.ч.) практически не меняется время гелеобразования, но при содержании поликарбоната 10 м.ч. время гелеобразование снижается на 15 мин, что, вероятно, связано с усилением взаимодействия между поликарбонатом и эпоксидным олигомером.

### Список литературы

1. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие. – 5-е изд., испр. и доп. / под общ. Ред. А.А. Берлина. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2019. – 624 с.
2. Связующие для стеклопластиков. Под ред. Королькова Н.В. М.:Химия, 1975. – 159 с.
3. Wu S., Guo Q., Kraska M., Stvhn B., Mai Y-W. Toughening epoxy thermosets with block ionomers: the role of phase domain size // *Macromolecules*. –2013. – №46. –С. 8190–8202.
4. Кислова, Ю. Российский рынок эпоксидных смол // *Композитный мир*. – 2009. – №6. – С. 20-21.
5. Кадыкова, Ю.А. Разработка базальтонаполненных эпоксидных композитов с повышенным комплексом свойств // *Дизайн. Материалы. Технология*. – 2012. – № 5(25). – С. 124-128.
6. Wang, J., Liu, R., & Jian, X. Introduction to Epoxy/Thermoplastic Blends // *Handbook of Epoxy Blends*. – 2017. –P. 429–458.
7. Frigione M.E., Mascia L., Acierno D. Oligomeric and polymeric modifiers for toughening of epoxy resins // *Eur. Polym. J.* –1995. –№31(11) –С.1021–1029.
8. Engineering thermoplastics-properties and applications, James M. Margolis, Ed., Marcel Dekker, New York, 1985. – 393p.
9. Milan Sernek. The Influence of Curing Temperature on Rheological Properties of Epoxy Adhesives. University of Ljubljana // *DRVNA INDUSTRIJA*. –2011. –№ 62. – P. 19-25.
10. Гращенко Д. В., Чурсова Л. В. Стратегия и развитие композиционных и функциональных материалов // *Авиационные материалы и технологии*. –2012. –№ 5. –С. 231-241.

УДК 504.06

Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Шацкий С.В., Беляева Е.А., Лукашов Н.И., Мжачих И.Е.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕМЕНТО-БЕТОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОВЫШЕННОГО КАЧЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ**

Шацкая Виктория Алексеевна – инженер-технолог АО «НПО Стеклопластик»; vshackaya786@gmail.com.

Шитиков Евгений Сергеевич – кандидат технических наук, научный консультант Научно-производственного комплекса «Композит» АО «НПО Стеклопластик»;

Шацкий Сергей Владимирович – инженер-технолог АО «НПО Стеклопластик»;

Беляева Евгения Алексеевна – кандидат технических наук, заведующая лабораторией рулонированных и листовых полимерных материалов АО «НПО Стеклопластик»;

Акционерное общество «НПО Стеклопластик»;

Россия, Московская область, Солнечногорский район, 141551, ПГТ Андреевка, дом 3А.

Лукашов Николай Игоревич – аспирант кафедры технологии переработки пластмасс.

Мжачих Иван Евгеньевич – соискатель кафедры технологии переработки пластмасс;

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

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

*В статье представлены результаты исследований по определению условий для замены до 40 масс.% дорогостоящих цементных вяжущих на техногенные отходы (летучие золы-уноса) теплоэлектроцентрали с целью разработки облегченных золобетонов с повышенными на 20-50% эксплуатационными свойствами по сравнению с серийно выпускаемыми бетонами.*

*Ключевые слова: летучие золы-уноса, цементно-бетонные смеси, активированная вода, силикатные наночастицы.*

**DEVELOPMENT OF METHODS FOR PRODUCING HIGH-QUALITY CEMENT-CONCRETE MATERIALS USING TECHNOGENIC WASTE OF THERMAL POWER PLANT**Shatskaya V.A.<sup>1</sup>, Shitikov E.S.<sup>1</sup>, Shatsky S.V.<sup>1</sup>, Belyaeva E.A.<sup>1</sup>, Lukashov N.I.<sup>2</sup>, Mjachih I.E.<sup>2</sup>.<sup>1</sup> АО «НПО Стеклопластик», Moscow region, PGT Andreevka, Russian Federation<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

*The article discusses the results of studies to determine the conditions for replacing up to 40 wt.% of expensive cement binders with industrial waste (fly ash) from thermal power plants in order to develop lightweight ash concrete with increased performance properties by 20-50% compared to commercially produced concrete.*

*Key words: fly ash, cement – concrete mixtures, active water, silicate nanoadditives.*

**Введение**

Техногенные отходы, работающих на твердом топливе ТЭЦ (летучие золы-уноса (ЗУ)), представляют собой мировую экологическую проблему. Многие промышленно развитые страны в последние годы успешно, до 90-100 % вовлекают ЗУ в свой хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья преимущественно в строительной индустрии при производстве строительных смесей для бетонов, в которых дорогостоящие цементные вяжущие заменены на ЗУ. В России в настоящее время отсутствуют, как показано на рис.1, промышленные технологии производства бетонов, в которых цементные вяжущие заменены на ЗУ более, чем на 10 %.

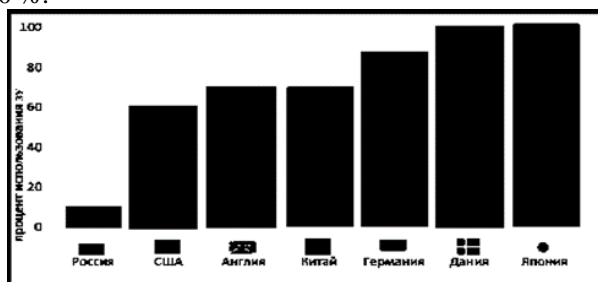


Рис. 1. Процент использования ЗУ ТЭЦ в разных странах по состоянию на 2021 г

В этой связи целью настоящих исследований является разработка экспериментальных образцов цементно-бетонных смесей для бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами при использовании ЗУ в количестве не менее 40 масс. % от массы цемента – золобетоны.

**Экспериментальная часть**

Анализ литературных источников [1–6] показал, что применение известных методов повышения количества ЗУ в строительных смесях не приводит к желаемому результату в основном по причине того, что ЗУ характеризуются сравнительно слабой гидравлической активностью. Поэтому в работе применен простой и недорогой способ активации частиц ЗУ с помощью специально подготовленной воды затворения (H<sub>2</sub>O активированная), а также использования малых доз силикатных наноматериалов (НМ). Известно, что активированную воду (H<sub>2</sub>O акт) получают в недорогих устройствах-активаторах, принцип работы которых базируется на магнитной обработке, механической обработке (посредством высокоскоростных мешалок), на акустическом или гидродинамически -кавитационном воздействии и др. [7, 8].

В работе использован лабораторный активатор ультразвукового воздействия, представляющий собой квадратный сосуд на объем воды 10-12 литров, на дне которого расположен плоский двухступенчатый излучатель ультразвука. Качество активации воды зависит от количества воды в сосуде и времени работы излучателя. В широкой серии предварительных экспериментов были выявлены основные параметры, определяющие оптимальные условия активации ЗУ, которые обеспечивают достижение поставленной цели:

- водоцементное отношение (В/Ц), которое для базовой системы (цемент– вода затворения) составляет 0,4 [2, 9].
- водородный показатель  $H_2O$  активированной (рН), на котором практически немедленно отражается измененная структура активированной воды;
- вид и количество силикатных наноматериалов (НМ);

В настоящей работе на примере широкодоступных исходных компонентов представлены типичные

исследования по определению влияния вышеуказанных параметров на эксплуатационные свойства экспериментальных образцов золобетонов.

В работе использовали: портландцемент ПЦ-500-ДО-Н; кремнеземсодержащие добавки: ЗУ Каширской ТЭЦ; силикатные НМ марок Т150 Таркосил и МК-85; вода московской водопроводной сети; вода активированная (Таблица 1).

Изготовление образцов базового состава производили по стандартной технологии производства бетонов [9]. При изготовлении образцов с использованием  $H_2O$  акт. была добавлена операция активации воды, а также введения в нее НМ. Критериями оценки свойств экспериментальных образцов служили физико-механические показатели бетонов, прежде всего прочность при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), определяемые в соответствии с ГОСТ 10180-2000 (Таблица 2).

Таблица 1. Содержание основных химических веществ в используемых материалах

Используемый материал	Химические вещества, масс. %					
	Двуокись кремния	Двуокись кальция	Окись алюминия	Окись железа	Окись магния	Сумма окисей натрия и калия
Портландцемент	65,1	21,3	5,4	3,8	2,9	0,9
Зола-уноса	57,7	2,4	26,4	5,6	0,9	0,8
Т150 Таркосил	98	–	2	–	–	–
МК-85	95	3	–	–	–	2

Таблица 2. Влияние вида и количества воды затворения на процент использования золы-уноса в экспериментальных образцах золобетонов

Содержание цемента ПЦ-500-ДО-Н в смеси, %	Содержание золы-уноса в смеси, %	Тип воды и В/Ц	Физико-механические показатели экспериментальных образцов	
			Прочность при сжатии после 28 суток твердения, МПа	Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>
100	0	Обычная; 0,4	39,5	2250
90	10	Обычная; 0,44	41,0	2120
80	20	Обычная; 0,46	23,2	1920
80	20	Актив.; 0,44	48,1	1940
70	30	Актив.; 0,47	50,2	1860
60	40	Актив.; 0,5	55,0	1710
50	50	Актив.; 0,58	39,8	1680

При использовании активированной воды в нее вводили силикатные наночастицы в оптимальном количестве. Водородный показатель использованных вод затворения находился в оптимальном диапазоне.

Как видно из данных таблицы 2, при использовали обычной водопроводной воды затворения ввести в базовую цементобетонную смесь ЗУ более 10 масс. % без потери эксплуатационных свойств бетонов не удастся. При

использовании активированной воды возможно введение в базовую систему до 40 % ЗУ, при этом не только возрастает количество использованных техногенных отходов, но и значительно улучшаются физико-механические показатели экспериментальных образцов золобетонов.

Данные таблицы 2 свидетельствуют также о том, что введение ЗУ до 40 масс. % при использовании активированной воды с силикатными НМ позволяет

получить золобетоны с повышенными свойствами при увеличении В/Ц не более 12 масс. %.

Ниже представлены результаты исследований по влиянию показателя pH воды на физико-механические свойства бетонов (рис. 2).

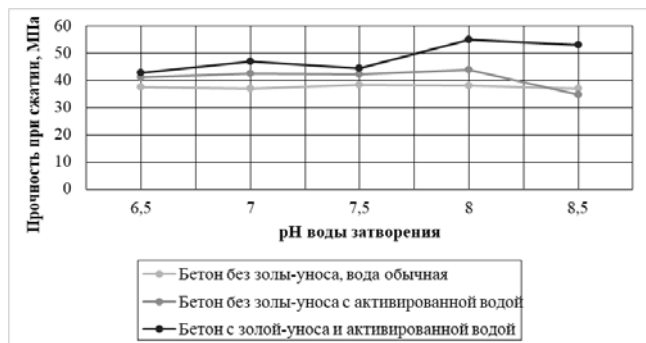


Рис. 2. Влияние показателя pH воды затворения на прочность при сжатии образцов в 28-суточном возрасте (изготовлены 5 порций воды как обычной, так и H<sub>2</sub>O акт. со значениями pH: 6,5; 7; 7,5; 8 и 8,5)

Данные рисунка 2 свидетельствуют о том, что показатель pH обычной воды затворения практически не влияет на  $\sigma_{сж}$  образцов бетонов, в то время как pH активированной воды существенно (до 20 % и более) меняет  $\sigma_{сж}$  соответствующих образцов золобетонов, причем оптимальные значения показателя pH активированной воды, позволившие ввести 40 % ЗУ в цементобетонную смесь, находятся в диапазоне 7,85÷8,5. Кроме того, из рисунка 2 видно, что применение активированной воды положительно влияет на прочность при сжатии образцов бетонов, изготовленных на основе базовой системы (без добавок ЗУ).

Известно, что использование частиц нанодисперсного размера (менее 100 нм) в технике строительных материалов благотворно влияет практически на все эксплуатационные характеристики соответствующих изделий [5, 6].

Поэтому в настоящей работе были использованы наночастицы силикатного типа как наиболее близкие

по химическому составу к основным компонентам: T150 Таркосил™ и МК-85. Расчетное количество порошков нанокремнеземов вводили в ¼ часть активированной воды, необходимой для затворения водоцементной смеси. В отличие от простой воды из сети, в активированной воде силикатные наночастицы распределялись по всему объему практически мгновенно без дополнительных усилий, образуя устойчивую равномерную суспензию. Затем эту суспензию смешивали со всем объемом воды затворения. Результаты испытаний прочности на сжатие образцов золобетонов, содержащих 40 масс. % ЗУ при варьировании количества нанокремнеземов от 0,003 % до 0,009 %, представлены на рисунке 3.

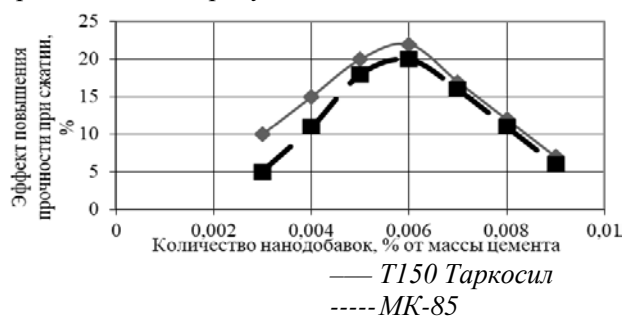


Рис. 3. Зависимость относительного увеличения прочности при сжатии экспериментальных образцов золобетонов в 28-суточном возрасте от количества силикатных нанодобавок

Как видно из данных рисунка 3, наибольших значений прочности при сжатии экспериментальные образцы золобетонов достигают при содержании в них наночастиц, равном 0,005-0,006 % от массы цемента.

Ниже представлены сравнительные свойства образцов бетонов базового состава и золобетона (Таблица 3).

Таблица 3. Сравнительные свойства бетонов на основе смесей обычного портландцемента (I) и экспериментальных золобетонов (II) с 40 % ЗУ Каширской ТЭЦ

№ п/п	Наименование показателя	Бетон I	Бетон II (золобетон)
1	Прочность при сжатии, МПа	32-42	48-55
2	Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,2-2,5	1,7-1,9
3	Теплопроводность	0,5	0,35
4	Водопроницаемость (Класс W)	8-10	14-16
5	Морозостойкость (Ф)	200-300	300-400

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что изготовленные образцы золобетона с 40 %-м содержанием ЗУ обладают:

- повышенной прочностью на сжатие – на 18-20 %;
- пониженной плотностью – на 10-15 %;
- пониженной теплопроводностью – на 20-25 %;
- пониженным водонасыщением – в 1,5-2 раза.

### Заключение

1. Установлен оптимальный диапазон показателя pH активированной воды затворения (7,85÷8,5), который обеспечивает получение экспериментальных образцов золобетонов повышенного качества при введении 40 масс. % ЗУ в цементобетонную смесь.



2. Установлено оптимальное количество силикатных наночастиц (0,005-0,006 % от массы цемента) для получения образцов золобетонов с повышенными эксплуатационными свойствами.

3. Показано, что применение активированной воды с установленным показателем рН и суспензии наночастиц в оптимальном количестве повышает водоцементное отношение не более, чем на 12 %.

4. Изготовлены облегченные экспериментальные образцы золобетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами и пониженной стоимостью, что является основанием для решения двуединой задачи – ускоренной утилизации техногенных отходов ТЭЦ и организации производства облегченных золобетонов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

### Список литературы

1. Гергичны З. Зола уноса в составе цемента и бетона (перевод с польского) / З. Гергичны. – СПб.: ЗАО «ПрофЦемент-Вектор», 2013. – 189 с.

2. Тарасова А.Ю. К вопросу замены части цемента в бетоне золой-уноса / А.Ю. Тарасова, И.А. Грановская, Г.С. Рояк. – AL-IT inform, 2007. – №1101. – С. 69–70.

3. Рояк Г.С. Новые добавки для пластификации бетонов / Г.С. Рояк, И.В. Грановская и др. // –

Научные труды ОАО ЦНИИС, вып. 236, 2006. – С. 44–50.

4. Гордеева Е.В. Некоторые особенности взаимного влияния добавок к цементам и бетонным смесям на подвижность и прочность бетонов / Е.В. Гордеева, Л.И. Алибастрова, Е.С. Шитиков, П.А. Зайцев // – Научные труды ОАО ЦНИИС, вып. 239 («Технология, прочность и долговечность строительных материалов для транспортного строительства»), 2007. – С. 140–148.

5. Тевяшев А.Д. О возможности управления свойствами цементобетонов с помощью наномодификаторов / А.Д. Тевяшев, Е.С. Шитиков // – Восточно-европейский журнал передовых технологий // – Харьков, 2009. – № 4/7 (40) – С. 35–40.

6. Пузач В.Г. Наноматериалы в производстве строительных бетонов / В.Г. Пузач, Н.Н. Шустров, Е.С. Шитиков // – Нанотехника. Инженерный журнал. 2013. – № 1. – С. 87–92.

7. Червяков В.М. Использование гидродинамических и кавитационных явлений в роторных аппаратах / В.М. Червяков, В.Г. Однолько. – М.: Машиностроение, 2008. – 116 с.

8. Шитиков Е.С. Активированная вода – фактор повышения прочности бетонов / Е.С. Шитиков, Е.В. Гордеева // – Транспортное строительство, 2019. – № 6. – С. 16–19.

9. Баженов Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 528 с.

**Российский химико-  
технологический  
университет  
имени Д.И. Менделеева**



**При поддержке**

**Совета молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)  
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

**ООО «БИНАКОР-ХТ»**



Научное издание

**УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

**Том XXXVI**

**№ 6 (255)**

Компьютерная верстка: Зверева О.В.  
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых, специалистов и студентов (СМУСС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9