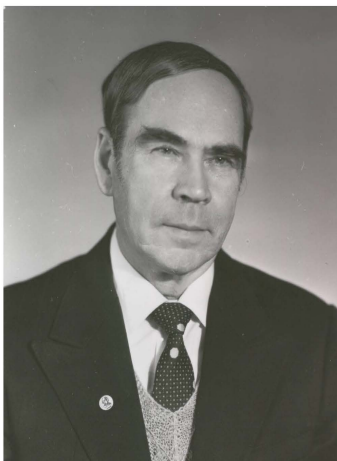




ЮБИЛЕЙНАЯ
НАУЧНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ
«КИРПИЧНИКОВСКИЕ ЧТЕНИЯ ПО
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ



2013

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский технологи-
ческий университет»

**К 100-летию со дня рождения
члена-корреспондента РАН, профессора
Петра Анатольевича Кирпичникова**



**ЮБИЛЕЙНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА-
КОНФЕРЕНЦИЯ «КИРПИЧНИКОВСКИЕ
ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ»**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

Казань
Издательство КНИТУ
2013

Юбилейная научная школа-конференция «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений»: сборник материалов / М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 284 с.

ISBN 978-5-7882-1350-7

Содержание сборника отражает основные результаты научных исследований представителей вузов, научно-исследовательских учреждений и промышленных предприятий, ученых, аспирантов и студентов в области синтеза, стабилизации, модификации, переработки и применения высокомолекулярных соединений, биополимеров, в нефтехимических и образовательных технологиях.

Подготовлен к печати при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Ответственные редакторы:

д-р техн. наук, проф. *Л.А. Зенитова*

д-р хим. наук, проф. *Н.А. Мукменева*

канд. техн. наук, ассист. *М.А. Ибрагимов*

Материалы сборника печатаются в авторской редакции

ISBN 978-5-7882-1350-7

© Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2013

Секция 1

Стабилизация и модификация полимеров

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОРОХОВ МЕТОДОМ ВЭЖХ

Альмашев Р.О., Романько Н.А., Енейкина Т.А., Брылева С.В.,
Гатина Р.Ф., Михайлов Ю.М
ФКП «ГосНИИХП», г. Казань, Россия, anekolab@mail.ru

Решение проблемы стабильности азотнокислых эфиров многоатомных спиртов (нитратов целлюлозы - НЦ) и продуктов их переработки – порохов – имеет исключительно большое практическое и теоретическое значение. История современного изготовления порохов показала, что при их хранении, особенно при повышенных температурах и влажностях, вполне реальна вероятность их разложения, приводящая к возгоранию.

Поэтому очень важной проблемой является определение химической стойкости высокоэнергетических конденсированных систем (ВЭКС) на основе НЦ.

Известны различные методы определения химической стойкости порохов. Самыми простыми, но наименее точными (субъективными) являются индикаторные методы, основанные на фиксации момента появления оксидов азота, образующихся при термическом разложении порохов при температуре $106,5 \pm 0,5$ °С [1]. В качестве индикатора применяется лакмусовая бумага, которая под воздействием оксидов азота синееет.

Гравиметрический метод основан на измерении потери массы навески пороха (10 г), термостатируемой при температуре 95 ± 5 °С в колбе с притёртой пробкой и газоотводным капилляром [2].

Наибольшее распространение в настоящее время получил метод определения химической стойкости порохов на установке «Вулкан» по давлению газовыделения после термостатирования при повышенных температурах [3]. Химическую стойкость выражают давлением газовыделения за определённое время термостатирования, и стойкость порохов определяют по критерию, введённому для исследуемого типа порохов.

Известно, что во все пороха для исключения автокаталитического разложения нитратов целлюлозы вводятся стабилизаторы химической стойкости (СХС), содержание которых определяет срок эксплуатационной пригодности порохов. В России и в ряде зарубежных стран наиболее распространённым штатным СХС является дифениламин (ДФА).

Основной задачей исследования является разработка количественного метода определения в порохе содержания эффективного СХС

(сумма содержаний ДФА и его нитропроизводных, обладающих стабилизирующим эффектом).

Разработанный способ определения химической стойкости пороха включает разделение компонентов на двух последовательно соединенных колонках (силикагель с привитыми октадецильными группами (C18) и силикагель с привитыми фенол-гексильными группами (phenyl-hexyl) в среде ацетонитрил-вода. Подобная комбинация колонок обеспечивает полное разделение исследуемых компонентов.

В таблице приведены времена удержания для ДФА и его нитропроизводных при данных условиях разделения.

Таблица 1 – Времена удержания ДФА и его нитро- и нитрозопроизводных

Компонент	Время удержания, мин
ДФА	14,02
о-нитроДФА	16,04
р-нитроДФА	12,06
N-нитрозо ДФА	13,21

Нами проводились опыты с порохами, подвергшимися искусственному старению, чтобы оценить стабилизирующую способность вышеупомянутых производных и было доказано, что активными стабилизаторами в порохе являются ДФА, нитрозо-ДФА, р- и о-нитро-ДФА: коэффициент эффективности по отношению к ДФА для нитрозо-ДФА равен 0,9, для р-нитро-ДФА – 0,7, о-нитро-ДФА – 0,65. Коэффициенты эффективности были рассчитаны с учетом степени нитрования 1 грамм-моль соединения.

Определение химической стойкости пороха проводят по величине коэффициента К по формуле

$$K = \frac{C_{исх} - C}{C_{исх}}$$
, где $C_{исх}$ – концентрация эффективного стабилизатора в порохе до термостагирования,

C – концентрация эффективного стабилизатора в порохе после термостагирования,

Термостагирование проводят при температуре 106,5 °С в течение 7 часов (что соответствует 10 годам хранения в нормальных условиях), либо в течение 18 часов (соответствует 25 годам хранения в нормальных условиях).

Показателем удовлетворительной химической стойкости можно считать значение $K \leq 0,9$. В этом случае гарантируется хранение пороха без автокаталитического разложения в нормальных условиях в течение 10 либо 25 лет.

Определение химической стойкости пороха без установления срока хранения возможно также по определению остаточного содержания эффективного стабилизатора. Порох считается стойким при $C_{эф} \geq 0,5\%$ (мас.).

Литература

1. Пороха пироксилиновые, баллиститные и лаковые. Методы определения стойкости по лакмусовой пробе. ОСТ В 84-2376-88.

2. Пороха пироксилиновые. Метод испытания на химическую стойкость. ГОСТ 7109-73.

3. ВВ и ТРТ. Метод определения химической стойкости по газо-выделению. ОСТ В 84-744-73.

ПОЛУЧЕНИЕ 4,4'-МЕТИЛЕН-БИС(2,6-ДИТРЕТБУТИЛ-ФЕНОЛА)

Арсланова Г.Г., Сайгитбаталова С.Ш., Черезова Е.Н., Халилова Г.Р., Медведева К.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия, г. Казань, ул. К.Маркса, 68; e-mail: svetk1n@yandex.ru

В настоящее время для стабилизации полимеров и каучуков, выпускаемых на предприятиях России, используют, как правило, импортные стабилизаторы. В то же время все более важное место среди стабилизаторов полимеров занимают стабилизаторы фенольного типа: нетоксичные, неокрашивающие, эффективно защищающие от термоокислительной деструкции полимеры различных классов.

В связи с этим развитие исследований в области стабилизации полимеров, разработка эффективных отечественных стабилизаторов является весьма актуальной задачей.

Исходя из поставленной задачи, нами был синтезирован 4,4'-метилден-бис (2,6-дитретбутил-фенол) при взаимодействии 2,6-ди-третбутилфенола с производными формальдегида: триоксаном и 1,3-диоксоланом.

Реакцию проводили в сильно кислой среде, варьируя температуру, время реакции и соотношение компонентов. Выход основного продукта по данным жидкостной хроматографии составил 96-98% масс.

Продукт реакции представлял собой светлый порошок от белого до светло-кремового цвета с температурой плавления $T_{пл} = 152^{\circ}\text{C}$. Был охарактеризован ЯМР- и хромато-масс – спектроскопией.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ В РЕАКЦИИ СИНТЕЗА 3,3',5,5'-ТЕТРА-ТРЕТБУТИЛ-4,4'-ДИФЕНОХИНОНА

© Ахмадуллин Ренат Маратович,¹ Гатиятуллин Динар Равилевич,¹

Момзяков Александр Александрович,¹ Мукменева Наталия Александровна¹

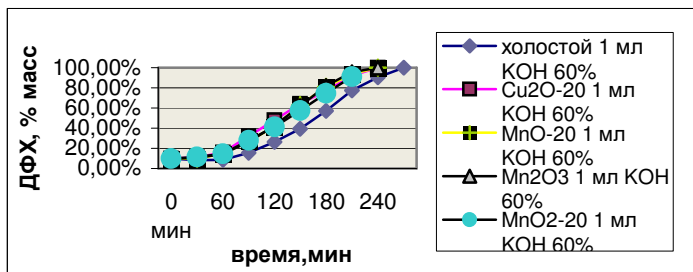
¹ *Кафедра технологии синтетического каучука. Казанский национальный исследовательский технологический университет. Ул. К. Маркса, 68.
г. Казань, 420015. Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-42-13. E-mail: ahmadullin@gmail.com*

Обеспечение независимости отечественного производства синтетических каучуков от импортных поставок антиоксидантов, разработка безотходных способов их получения и улучшение экологической составляющей, как самих антиоксидантов, так и технологии их производства – являются важными и актуальными научно-техническими задачами.

Ранее проведенными работами [1] было показано, что 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинон может быть использован как эффективный антиоксидант для СКИ-3 и СКДН, а также в качестве мягкого дегидрирующего агента [2] для получения химических добавок к полимерным материалам.

Известные к настоящему времени методы синтеза осуществляются с использованием гомогенных катализаторов и сопряжены с высокими расходами реагентов, растворителей и образованием большого количества стоков.

Рис. 1 Кривые накопления 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона в зависимости от природы катализатора.



В ходе представленной работы было уделено внимание изучению гетерогенных каталитических систем, в роли которых выступали оксиды металлов переменной валентности, нанесенные на полимерную матрицу (см. рис.1). Отдельно исследовано влияние природы и концентрации щелочного агента.

Проведенные исследования подтвердили целесообразность и перспективность изучения данной тематики. Полученные гетерогенно-каталитические системы обеспечивают высокий выход 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохинона и возможность его выделения без осуществления дополнительной водной отмывки от каталитических компонентов.

Литература

1. Characteristics of the stabilising action of phenolic anti-oxidant 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) in the ageing process of rubbers. Akhmadullin, R. M. Mukmeneva, N. A. etc. International Polymer Science and Technology. 2007, VOL 34; NUMB 1, pp T/41-T/44.

2. Использование 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона в качестве дегидрирующего агента для получения химических добавок к полимерным материалам. Фазлиева Л.К. Автореферат диссертации на соискание степени к.х.н. 2002г. 16 с.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ

Безгин Д.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А.

ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова», г. Чебоксары, Россия, zinlgen@mail.ru

Поливинилхлорид (ПВХ) получил разнообразное применение в различных отраслях промышленности. Применение ПВХ в электротехнике в качестве изоляции проводов и кабелей требует высокой термо- и огнестойкости изоляционного материала в условиях длительной эксплуатации. Однако, известно, что ПВХ обладает невысокой терmostойкостью, при нагревании выше 100°C заметно разлагается с выделением хлористого водорода, вследствие чего может приобретать окраску от желтоватой до черной и терять свои эксплуатационные свойства. Поэтому целью нашей работы являлось повышение термо- и огнестойкости ПВХ композиций.

На данном этапе нами проведена диффузионная модификация ПВХ электротехнического назначения глицидиловыми эфирами, акрилатами и изоцианатами в присутствии органо(неорганических) соединений полифункционального спектра действия. Модификацию прово-

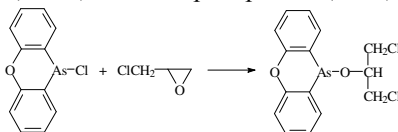
дили методом экспозиции образцов ПВХ в соответствующих модифицирующих составах, при этом изучали как технологические параметры (время экспозиции, глубину проникновения, кинетические параметры набухания и др.), так и эксплуатационные характеристики готовых отвержденных материалов (термостойкость, огнестойкость, прочностные параметры). Для ряда модифицированных образцов было установлено резкое (в 2,5 – 2,7 раза) возрастание температуры деструкции при сохранении уровня прочностных характеристик, что свидетельствует о перспективности наших исследований в области разработки поливинилхлоридных композиций электротехнического назначения.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ 10-ХЛОРФЕНОКСАРСИНА С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Валиуллина В.А., Решетова Е.А.

Казанский технологический колледж ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Казань, РФ, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru

Работа посвящена интерпретации кинетических данных реакции 10-хлорфеноксарсина (ХФА) с эпихлоргидрином (ЭХГ).



I

При изучении реакции ХФА с эпоксицирированным соевым маслом (ЭСМ), лежащей в основе синтеза биоцидов для полимерных ма-

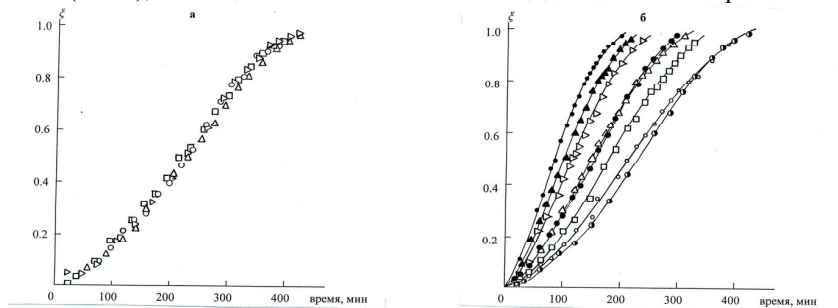


Рис. Зависимость $\xi = f(t)$ в реакции 10-хлорфеноксарсина с эпихлоргидрином (100 °С).
а - $[ACl]_0$: \circ - 0.052, \square - 0.099, Δ - 0.135, \triangleright - 0.212 моль/л; **б** - $[ACl]_0$, 0.1785 моль/л. $[P]_0$:
 \bullet - 0, \circ - 0.007, \square - 0.013, \bullet - 0.033, Δ - 0.042, \triangleright - 0.066, \blacktriangle - 0.098, \bullet - 0.131 моль/л.

териалов, было высказано предположение об автокаталитическом характере основной реакции. Для подтверждения автокатализа и в качестве модельной реакции образования β -эфира была изучена кинетика реакции ХФА с ЭХГ (рис.), в том числе, было изучено и автокаталитическое влияние продукта (I) – 10-(2-хлор-1-хлорметилэтоксифеноксарсина (β, β' -эфира).

Было установлено, что реакция протекает до полного превращения ХФА без окисления. Время (t_{ξ}) достижения определенной степени превращения ξ ($\xi = \frac{[P]}{[ACI]_0}$), где [P] – концентрация продукта (I) не

зависит от начальной концентрации ХФА (рис., а). Это соответствует первому порядку реакции по ХФА, однако константа скорости $k_{эфф}$, первого порядка, возрастает по ходу реакции и зависит от ξ . При добавлении продукта (I) наблюдается ускорение реакции (рис., б).

S-Образная форма кинетических кривых в координатах "[P] – t" (рис.), ускорение реакции при добавлении продукта (I), наличие лаг-периода свидетельствуют об автокаталитической реакции, протекающей параллельно с некаталитической и катализируемой продуктом, а совмещение кинетических кривых без первоначального добавления продукта (рис. 1а), в координатах " ξ – t" – о частном случае последовательности реакций при совместном определении реагента (ХФА) и интермедиата.

Реакция имеет лаг-период и область стационарной скорости (V^{const}), которая определяется уравнением

$$V^{const} = k_o \cdot \left(([ACI]_0 - [P]) + \beta \frac{([ACI]_0 - [P])([P]_0 + [P])}{0.05720 + ([ACI]_0 - [P])} \right)$$

где $\beta = k_{кат} / k_o = 1.1$, где $k_o = 3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{кат} = 3.654 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Поскольку $\beta \frac{[ACI]_0 - [P]}{0.05720 + ([ACI]_0 - [P])} \approx 1$, то

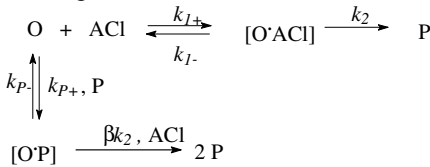
$V^{const} = k_o \cdot [ACI]_0 + k_{кат(каж)} \cdot [P]_0$, где $k_{кат(каж)}$ – кажущаяся константа скорости каталитической реакции, которая равна

$$k_{кат(каж)} = 3.65 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{[ACI]_0}{0.0572 + [ACI]_0}$$

При $[P]_0 = 0$ $V^{const} = k_o \cdot [ACI]_0$.

На основании полученных результатов можно предположить, что перво-начально происходит образование аддукта ХФА с ЭХГ, определяемого совместно с ХФА, который далее (схема) превращается в

продукт (β, β' -эфир). Затем β, β' -эфир катализирует реакцию через образование интермедиата с ЭХГ.



где O - эпихлоргидрин, ACl - 10-хлорфеноксарсин,

P - 10-(2-хлор-1-хлорметилэтокси)феноксарсин (β, β' -эфир)

Стационарная скорость образования продукта по схеме описывается уравнением

$$\frac{d([\text{ACl}] + [\text{O} \cdot \text{ACl}])}{dt} = k_2 \frac{k_{1+}[\text{O}]_0([\text{ACl}]_0 - [\text{P}])}{k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2} + \beta k_2 \frac{k_{p+}[\text{O}]_0([\text{P}] + [\text{P}]_0)}{k_{p+}[\text{O}]_0 + k_{p-} + \beta k_2 [\text{ACl}]_0} [\text{ACl}]_0,$$

которое соответствует экспериментально найденному уравнению, где $k_0 = 3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = k_2 \frac{k_{1+}[\text{O}]_0}{k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2}$, $k_{\text{кат}} = 3.654 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = k_{p+}[\text{O}]_0$,

$$k_{\text{кат(каж)}} = 3.234 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{[\text{O}]_0 [\text{ACl}]_0}{0.05720 + [\text{ACl}]_0}$$

и свидетельствует в пользу приведенной схемы.

Отсюда $k_{p+} = 3.234 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$,

$$\frac{k_{p+}[\text{O}]_0 + k_{p-}}{\beta k_2} = 0.05720 \text{ моль/л,}$$

$$\beta k_2 = 6.4 \cdot 10^{-2} + 17.48 \cdot k_{p-}.$$

В предстационарный период при $[\text{P}] \approx 0$, $[\text{O} \cdot \text{P}] \approx 0$, $[\text{O}] \approx [\text{O}]_0$ скорость некаталитической реакции образования продукта (I) при условии $[\text{O}]_0 \gg [\text{ACl}]_0$ описывается уравнением

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 [\text{O} \cdot \text{ACl}] = k_2 \frac{a}{b} \cdot (1 - e^{-bt}), \quad \text{где} \quad a = k_{1+}[\text{O}]_0 [\text{ACl}]_0,$$

$$b = k_{1+}[\text{O}]_0 + k_{1-} + k_2.$$

Отсюда $[\text{P}] = k_2 \frac{a}{b} t - k_2 \frac{a}{b^2} \cdot (1 - e^{-bt})$. При достаточно

большом времени скорость становится стационарной $\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 \frac{a}{b}$.

Концентрации продукта линейно зависит от времени,

$$[P] = k_2 \frac{a}{b} t - k_2 \frac{a}{b^2}.$$

Найдено $b=0.01376 \text{ мин}^{-1}$, $k_0=3.263 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 k_{1+}=3.976 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин}^2)$; $k_{1+}+(k_1+k_2)/[O]_0 = 1.218 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}$.

Таким образом, кинетика реакции ХФА с ЭХГ подтверждает правомерность трактовки реакции ХФА с ЭСМ в стационарной области как автокаталитической реакции, катализируемой продуктом реакции.

О СИНТЕЗЕ МЫШЬЯКОРГАНИЧЕСКИХ БИОЦИДОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Валиуллина В.А.

*Казанский технологический колледж ФГБОУ ВПО «КНИТУ»,
Казань, Россия, e-mail: kaztexkoleg@mail.ru*

Среди мышьякорганических биоцидов, используемых для защиты полимерных материалов, важную роль играют биоциды, получаемые на основе производных феноксарсина (10-хлорфеноксарсина (ХФА) и 10,10'-бис(фенокс-арсинил)оксида) и эпоксицированного соевого масла (ЭСМ). При создании биоцидов ранее нами было установлено, что при взаимодействии производных феноксарсина с ЭСМ происходит образование β -хлорзамещенных алкиловых эфиров как феноксарсинистой кислоты, так и феноксарсиновой кислоты, причем образование последнего ведет к снижению биоцидного действия препаратов.

Было проведено исследование кинетики реакции ХФА с ЭСМ с целью получения количественных данных и установление механизма взаимодействия.

На основании проведенных кинетических исследований можно представить наиболее вероятную следующую схему взаимодействия.

Взаимодействие включает несколько стадий, первая из которых заключается в образовании аддукта (I) ХФА с оксираном, который далее в результате атаки хлорид-аниона на β -углеродный атом оксониевого катиона перегруппировывается в продукт (II) – β -хлорзамещенный алкиловый эфир феноксарсинистой кислоты (S_N2 механизм). К молекуле ЭСМ вследствие стерических ограничений может присоединиться с образованием аддукта (I), перегруппировывающегося в продукт (II), не более одной молекулы ХФА.

Параллельно с образованием продукта (II) при взаимодействии с ЭСМ происходит олигомеризация – образование линейного или циклического олигомера в результате атаки оксиранового кислорода соседней молекулы ЭСМ на α -углеродный атом оксониевого катиона (I).

При присоединении к соседней молекуле ЭСМ молекулы ХФА с образованием аддукта происходит резкое ингибирование олигомеризации вследствие стерических препятствий (схема 1).

β -Эфир (II), в свою очередь, образует внутримолекулярно аналогичный интермедиату (I) аддукт (III) с соседним оксираном в том же положении (9,10-или 12,13) или с соседней эпокси группой эпоксипентаденильного фрагмента.

Далее или происходит образование олефина и производного пентавалентного мышьяка (IV), или же образуется аддукт (V), содержащий оксониевый катион и алколят-анион. Последний быстро взаимодействует с ХФА с образованием продуктов (VI). По-видимому, образование интермедиата (V), содержащего алколят-анион, является лимитирующей стадией автокаталитической реакции. Таким образом, окисление до производного пентавалентного мышьяка происходит параллельно с автокаталитической (катализируемой продуктом) реакцией.

При полном израсходовании ХФА протекает только окисление, а также возрастает скорость олигомеризации. Катализатором олигомеризации в этом случае может быть как продукт (II), так и эфир феноксисинового кислоты (IV).

ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МЕДИЦИНСКОГО И ПИЩЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Габитов И.Т., Кучумова А.Р., Ахметханов Р.М., Колесов С.В.
*Башкирский государственный университет, г. Уфа, Заки Вали-
ду 32,
e-mail: gabitov_ildar@mail.ru*

Материалы из ПВХ композиций широко используются в различных сферах деятельности: в промышленности, в технике, в потребительских товарах, а также в медицине. При этом их использование в медицине и в товарах пищевого назначения постоянно растет. Толчком к широкому применению ПВХ в этих областях стала насущная потребность заменить резину и стекло предварительно стерилизованными

ми предметами одноразового (и не только) использования. Со временем ПВХ стал наиболее популярным полимером в медицине благодаря химической стабильности и инертности. Продукция из него крайне разнообразна и легко производима.

При получении ПВХ материалов пищевого и медицинского назначения необходимо использование нетоксичных стабилизаторов. Круг нетоксичных стабилизирующих добавок весьма узок и, главное они, как правило, являются соединениями с низкой стабилизирующей эффективностью. Это создаёт значительные проблемы при переработке нетоксичных композиций.

Целью данной работы являлось разработка пластифицированной полимерной ПВХ композиции медицинского и пищевого назначения с использованием нетоксичного фенольного антиоксиданта 4-метил-2,6-диизоборнилфенола.

Исследуемый 4-метил-2,6-изоборнилфенол в условиях термоокислительного распада жесткого и пластифицированного ПВХ являются эффективным антиоксидантом. При температурах деструкции свыше 150⁰С 4-метил-2,6-диизоборнилфенол по стабилизирующей эффективности превосходят ионол и практически не уступают эффективности промышленному антиоксиданту - дифенилолпропану.

Высокая стабилизирующая эффективность терпенфенола, сравнивая с эффективностью дифенилолпропана и превышающая эффективность ионола подтверждается также по показателю времени термостабильности ПВХ композиций. Дополнительное введение в пластифицированные ПВХ композиции включающие металлосодержащие стабилизаторы – акцепторы 4-метил-2,6-диизоборнилфенола увеличивает показатель «время термостабильности» в 1,39-1,64 раза.

Изучено влияние терпенфенола на реологические свойства пластифицированной полимерной композиции по показателю текучести расплава. При их введении 4-метил-2,6-диизоборнилфенола в ПВХ композиции незначительно улучшает текучесть расплава термопласта.

На основании полученных экспериментальных результатов разработана пластифицированная полимерная композиция на основе поливинилхлорида для производства пленочных материалов медицинского и пищевого назначения, содержащая в качестве нетоксичного стабилизатора-антиоксиданта 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (патент РФ № 2458948, 04.03.2011). Полимерная композиция характеризуется повышенными значениями термоустойчивости и цветостабильности. Композиция может быть использована для производства таких изделий как контейнеры для хранения крови (гемаконы), прозрачные шланги для инфузионных систем и одноразовых систем для отбора венозной крови, гибкие прозрачные шланги для молокопроводов и др.

НАУЧНЫЕ РАБОТЫ КАФЕДРЫ ФКХ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Галяметдинов Ю.Г.

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет,

420015, К.Маркса 68, Казань, Россия, yugal2002@mail.ru

В настоящем сообщении представлены работы, проводимые на кафедре ФКХ в области создания инновационных полимерных материалов. Рассматривается современное состояние исследований в новых направлениях касающихся следующих вопросов:

1. интерполимерные и полимерколлоидные комплексы - как новый класс полимерных материалов;
2. межфазные взаимодействия в полимерных системах;
3. гибридные металл-органические полимерные флокулянты;
4. нанокompозиты полимеров для оптоэлектроники.

1. Полимерколлоидные комплексы (ПКК) - классический пример самоорга-низующихся систем (рис. 1).

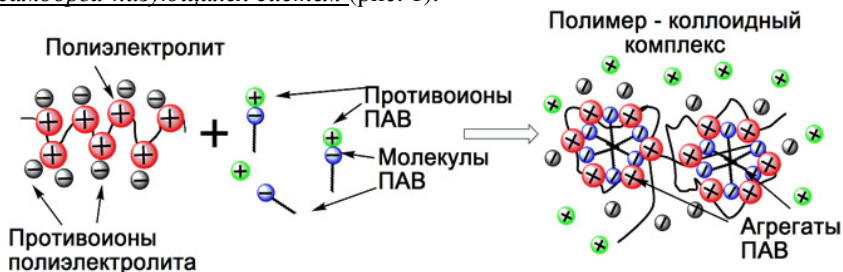


Рис.1. Полимерколлоидные комплексы (ПКК)

2. Разработка коллоидно-химических основ управления межфазными свойствами олигомерных систем и полимеров с использованием неионных ПАВ

Внутренняя функционализация - введение ПАВ в оксидные олигомеры. Синергические смеси ПАВ – пенорегуляторы в производстве пенополиуретанов. Внешняя функционализация – рассмотрено влияние полярности поверхности полимеров на смачивающую способность и работу адгезии водных растворов неионных ПАВ.

Модификация свойств композиционных материалов углеродными нанотрубками и фуллеренами в присутствии ПАВ:

Таблица 1 – Свойства полимерных эпоксидных композитов

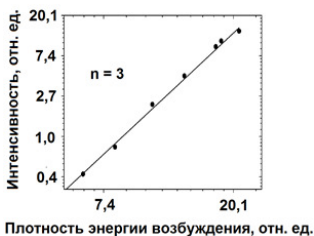
Полимерный эпоксидный композит	Напряжение разрушения σ_B , МПа	Предел текучести σ_y , МПа
без наномодификатора	4,835	0,524
с наномодификатором	14,110	26,898

3. Флокуляция на новых гибридных полимер-неорганических наносистемах

Синтез наноразмерных гибридных органо-неорганических нанокомпозитов на основе коллоидных золь Mg(OH)₂, Fe(OH)₃, Al(OH)₃ и сополимеров акриламида. Архитектурные композиции в гибридных нанокомпозитах. Анализ кинетических закономерностей процессов флокуляции в многокомпонентных дисперсных системах в присутствии гибридных нанокомпозитов.

4. Новые материалы на основе полифункциональных полимерных композитов для высоких технологий.

- Композиты полимеров с фоточувствительными наночастицами (CdS, CdSe) в качестве экономичных источников света, элементов солнечных батарей и нелинейных компонентов для оптоэлектроники.



ей:

Рис.2 - Трехфотонное возбуждение в нанокомпозите CdS-PMMA

- С помощью золь-гель технологии созданы структурно-упорядоченные кремнийсодержащие плёнки с эффективной люминесценцией:

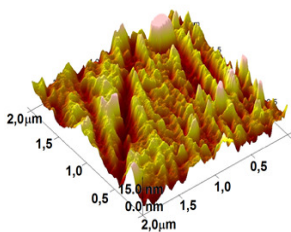


Рис.3 - Силикатная матрица в неупорядоченном состоянии

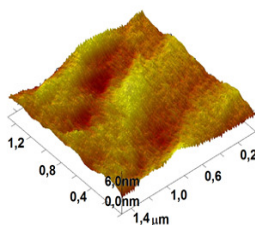


Рис.4 -

Лантаноидсодержащая структурно-организованная гибридная

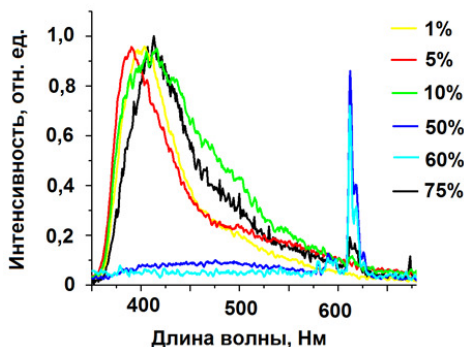


Рис. 5. Зависимость интенсивности от длины волны

Композиты проводящих полимеров с ЖК комплексами лантаноидов как компоненты органических светодиодов для дисплеев, энергосберегающих источников света. В разработанных композитах наблюдается полный перенос энергии с полимера на комплекс. Достигнуто содержание светоизлучающего комплекса европия 50-60% масс. против 30% в известных композициях.

5 Молекулярные магнетики для магнитооптики: координационные полимеры -одномерные металломезогены Fe(II) со спин-переменными свойствами

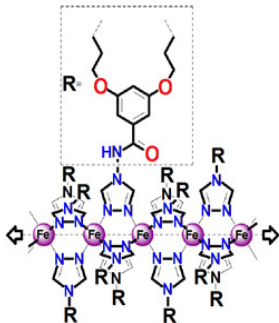


Рис.6 - Структура полимера

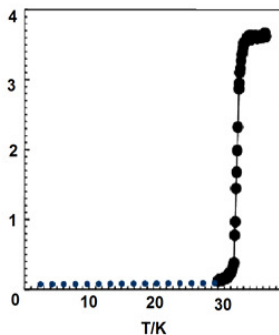


Рис.7 - Спиновый переход при комнатной температуре

Литература:

1. Шилова С.В., Безруков А.Н., Третьякова А.Я., М.А. Воронин М.А., Захарова Л.Я., Барabanов В.П. ВМС, 2012. Сер. А. Т. 54. №. 1. С. 22-29.
2. .A. Bogdanova, V.P. Barabanov, M.V. Slobozhaninova, A.O. Ebel', and O.V.Stoyanov. Polymer Science, Series D. Glues and Sealing Materials, 2008, Vol.1, No.4, pp. 226-233
3. Проскурина В.Е., Тухватуллина Р.З., Фаизова Р.Р., Галяметдинов Ю.Г. Вестник КНИТУ, Казань, 2012. №12. С.95-98

4. Yu. G. Galyametdinov, A. A. Knyazev, V. I. Dzhabarov, Driesen, C. Gorller-Walrand, K. Binnemans. *Advanced Materials*. 2008. V. 20. 252-257.

5. M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, J. Kusz, Y. Galyametdinov and P. Gütllich. *J.Am.Chem.Soc.* 2008. 130(4). 1431-1439.

6. N.M Selivanova, A.I. Galeeva, A.T. Gubaydullin, V.S. Lobkov, Y.G. Galyametdinov. *J. Phys. Chem. B*. 2012. V. 16. P. 735–742.

ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПОРФИРИНПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Голякова Ю.В., Усачёва Т.С., Агеева Т.А., Койфман О.И.
Ивановский государственный химико-технологический университет
г.Иваново, Россия, E-mail:tamara@isuct.ru

В настоящей работе исследованы свойства разбавленных растворов иммобилизаторов формилпорфирина Cu(II) на ПВС, а также безметалльного 2-формил-тетрафенилпорфирина (H₂TRPCNO) на ПВС.

Свойства разбавленных растворов изучали при температурах 20-35°С (именно в этих условиях проходит взаимодействие многих производных порфирина с полимерами). Растворителем служила вода. Значения характеристической вязкости ($[\eta]$) и константы Хаггинса (K_x) исследованных объектов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние температуры на реологические характеристики разбавленных растворов

№/ №	Состав исходной смеси	Молеку- лярная масса	T, °C	$[\eta]$, дл/г	K_x	(h^2) , м ²
1	2	3	4	5	6	7
1	ПВС+CuTRPCNO (6,05% порфирина в иммобилизате)	$17 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,313 0,272 0,236 0,198	3,17 5,19 6,45 9,61	$18,74 \cdot 10^{-14}$ $16,28 \cdot 10^{-14}$ $14,12 \cdot 10^{-14}$ $11,85 \cdot 10^{-14}$
2	ПВС+CuTRPCNO (2,48% порфирина в иммобилизате)	$8 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,211 0,171 0,131 0,081	7,17 11,42 21,04 56,69	$5,9 \cdot 10^{-14}$ $4,8 \cdot 10^{-14}$ $3,7 \cdot 10^{-14}$ $2,3 \cdot 10^{-14}$

1	2	3	4	5	6	7
3	ПВС+CuТРРСНО (2,82% порфирина в иммобилизате)	$15 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,287 0,258 0,201 0,161	3,34 4,06 7,18 14,00	$15,15 \cdot 10^{-14}$ $13,63 \cdot 10^{-14}$ $10,62 \cdot 10^{-14}$ $8,50 \cdot 10^{-14}$
4	ПВС+CuТРРСНО (11,42% порфирина в иммобилизате)	$47 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,619 0,520 0,469 0,391	0,42 0,97 1,43 2,49	$1,02 \cdot 10^{-12}$ $0,86 \cdot 10^{-12}$ $0,77 \cdot 10^{-12}$ $0,65 \cdot 10^{-12}$
5	ПВС+CuТРРСНО (2,14% порфирина в иммобилизате)	$33 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,455 0,414 0,371 0,315	0,98 1,34 1,74 2,53	$0,53 \cdot 10^{-12}$ $0,48 \cdot 10^{-12}$ $0,43 \cdot 10^{-12}$ $0,37 \cdot 10^{-12}$
6	ПВС+CuТРРСНО (8,32% порфирина в иммобилизате)	$30 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,454 0,391 0,319 0,231	8,28 12,87 19,85 41,43	$0,48 \cdot 10^{-12}$ $0,41 \cdot 10^{-12}$ $0,34 \cdot 10^{-12}$ $0,24 \cdot 10^{-12}$
7	ПВС+CuТРРСНО (5,08% порфирина в иммобилизате)	$16 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,289 0,264 0,235 0,177	4,86 5,79 7,82 11,2	$16,28 \cdot 10^{-14}$ $14,87 \cdot 10^{-14}$ $13,23 \cdot 10^{-14}$ $9,97 \cdot 10^{-14}$
8	ПВС+H ₂ ТРРСНО (0,91% порфирина)	$6 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,140 0,136 0,111 0,084	6,58 7,19 11,12 19,70	$2,96 \cdot 10^{-14}$ $2,87 \cdot 10^{-14}$ $2,35 \cdot 10^{-14}$ $1,77 \cdot 10^{-14}$
9	ПВС+H ₂ ТРРНО ₂ (1,83% порфирина)	$12 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,253 0,223 0,191 0,163	1,65 2,43 3,45 5,76	$10,68 \cdot 10^{-14}$ $9,42 \cdot 10^{-14}$ $8,07 \cdot 10^{-14}$ $6,89 \cdot 10^{-14}$
10	ПВС+CuCHONO ₂ (1,85% порфирина)	$16 \cdot 10^3$	20 25 30 35	0,313 0,263 0,201 0,165	10,14 14,82 26,88 46,58	$17,63 \cdot 10^{-14}$ $14,82 \cdot 10^{-14}$ $11,32 \cdot 10^{-14}$ $9,29 \cdot 10^{-14}$

Из полученных результатов следует: с ростом температуры значения $[\eta]$ уменьшаются, что свидетельствует о сжатии макромолекулярного клубка. Подчинение указанных растворов подобной зависимости свидетельствует о том, что все они являются системами с ниж-

ней критической температурой растворения (НКТР). Подобный эффект зависит как от состава сополимера, так и от растворителя.

Известно, что системы с НКТР расслаиваются при нагревании. Одной из причин появления НКТР может быть разрушение при нагревании водородных или донорно-акцепторных связей, способствовавших первоначальному образованию раствора. Разрушение таких связей ухудшает совместимость компонентов. Вторая причина появления НКТР – различие в коэффициентах объемного расширения полимера и растворителя. При нагревании растворитель расширяется сильнее, сжимая макромолекулы и способствуя образованию ассоциатов с последующим выделением их в новую фазу. В этом случае НКТР обычно лежит выше температуры кипения растворителя, но ниже его критической температуры.

Размер макромолекулярного клубка может быть также определен на основе вискозиметрических измерений по уравнению Флори - Фокса:

$$\langle h^2 \rangle = \left(\frac{[\eta]M}{\Phi_0} \right)^{2/3}, \text{ где}$$

$\langle h^2 \rangle$ – средний квадрат расстояния между концами цепи,

Φ_0 – универсальная вискозиметрическая постоянная,

M – молекулярная масса полимера.

Молекулярная масса полимера рассчитана по формуле $[\eta] = kM^\alpha$, где $k=5,95 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,63$ согласно литературным источникам для ПВС при 25°C.

Наши расчеты данного показателя для исследованных объектов приведены в таблице. Как и следовало ожидать (h^2) с ростом температуры уменьшается, что согласуется с параметром $[\eta]$. Поскольку исследованные образцы имеют различные значения молекулярных масс, на наш взгляд, наиболее корректным будет удельный показатель (h^2)/ M . Подобный показатель рассчитан и значения его приведены в таблице.

Полученные результаты подтверждают, что клубок макромолекулы с ростом температуры сжимается.

Как и следовало ожидать, с ростом количества порфирина в иммобилизате увеличивается размер макромолекулярного клубка. Также мы выяснили, что структура безметалльного иммобилизованного порфирина (образцы 8 и 9) и содержание нитрогрупп в иммобилизатах (образцы 9 и 10) не изменили характер взаимодействия полимера с растворителем. Эти растворы тоже относятся к системам с НКТР (таблица).

Таким образом, проведенные исследования позволили определить характер поведения в растворе макромолекул полученных полимерпорфиринов.

РАЗРАБОТКА ЛАТЕНТНЫХ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Григорьев А.А., Зиновьева Е.Г., Ефимов В.А.

ФГБОУ «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»,

г. Чебоксары, Россия, zinelgen@mail.ru

В качестве отвердителей горячего отверждения при получении эпоксиполимеров распространение получили комплексы кислот Льюиса с аминами. Являясь латентными отвердителями, они обладают длительной жизнеспособностью при комнатной температуре и моментально отверждают при нагревании, что позволяет получать из композиций на их основе крупногабаритные изделия. Существенным недостатком данных соединений является их токсичность, высокоплавкость и высокая стоимость. Поэтому актуальной задачей становится получение таких отвердителей эпоксидных смол, которые бы не обладали вышеперечисленными недостатками. Нами предложено в качестве отвердителей использовать новые комплексы триалкилфосфатов (ТАФ) с ионами меди (II), кобальта (II), железа (III) и лантана (III), $2\text{ТАФ}\cdot\text{MтCl}_n$, где $n = 2-3$. Комплексы ТАФ с ионами металлов представляют собой не токсичные жидкости средней вязкости, что является технологически благоприятным фактором. Кроме того, они синтезированы на основе промышленно выпускаемого сырья, поэтому имеют низкую себестоимость. Строение полученных комплексов доказано методами ИК, ЯМР³¹P, ЯМР¹H и масс-спектрологии. По результатам проведения комплексных физико-механических и физико-химических испытаний полимерных композиций с применением эпоксидных смол различных марок и комплексов ТАФ установлена перспективность синтезированных соединений в качестве отвердителей эпоксидных смол при изготовлении композиций горячего отверждения, например при получении стеклопластиков, клеев, заливочных составов и т.д. взамен комплексов трехфтористого бора с аминами.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Гришанова И.А., Азанова А.А.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия, E-mail: 314199@mail.ru

В настоящее время полимерные текстильные материалы находят все большее применение в производстве изделий легкой промышленности, что связано с рядом их преимуществ перед натуральными. Однако современные технологии текстильного и швейного производств диктуют необходимость модификации их физико-механических свойств, часто возникает необходимость устранения таких недостатков, как слабая сорбционная способность, низкая влагопоглощаемость, сложность нанесения покрытий на поверхность и т.д.

Существенное улучшение свойств полимерных текстильных материалов может быть достигнуто при их модификации. Основной задачей при производстве модифицированных, так называемых волокон третьего поколения, является повышение их конкурентоспособности, как за счет снижения себестоимости, так и за счет улучшения качественных характеристик посредством использования принципиально новых технологий, например плазменных. Плазменная обработка имеет важное преимущество - является экологически чистым, высокоэффективным и менее затратным методом по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации полимерных материалов. Кроме России активность по внедрению пражмохимических методов обработки текстиля наблюдается в таких странах как США, Япония, Германия, Англия, Италия, Южная Корея, Китай [1]. В нашей стране ведутся научные исследования по применению низкотемпературной плазмы в отделочных процессах [2] и улучшению физико-механических свойств полимерных волокон и тканей.

В свете вышеизложенного представляло интерес исследование влияния неравновесной низкотемпературной плазмы на сорбционные и механические свойства текстильных материалов. Плазменную обработку волокон и ткани проводили на опытно-промышленной установке в различных режимах и в различных газоразрядных средах. Полученные экспериментальные данные по модификации синтетических и смесовых волокон и тканей позволили определить основные факторы и характеристики плазменной модификации капиллярно - пористых материалов, в результате которых наблюдается изменение их поверхностных и физико-механических свойств [3]: изменяются гидрофильно- гидрофобные свойства поверхности обрабатываемых материалов в зависимости от вида плазмообразующего газа и условий обработки;

ускоряются сорбционные процессы в 2-2,5 раза ; при крашении наблюдается уменьшение расхода красителя с получением цветовых характеристик, аналогично полученным по типовой технологии, увеличение скорости диффузии красителя в волокне в 2-2,5 раза [4]; механическая прочность волокон и тканей увеличивается на 15-20%). Выявлено, что природа физико-химических процессов, происходящих на поверхности материала во время обработки низкотемпературной плазмой, зависит от состава плазмообразующего газа, параметров процесса, структуры и состава обрабатываемого материала [5]. Получено двухфакторное уравнение регрессии, адекватно описывающие влияние параметров плазменной обработки на сорбционные и физико-механические свойства полимерных текстильных материалов.

Литература

1. Горберг Б.Л. Использование низкотемпературной плазмы тлеющего разряда низкого давления для обработки текстильных материалов / Б.Л.Горберг, А.А.Иванов, В.А.Стегнин // Сборник трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. Т2, Иваново:2008, С 586-589.

2. Шарнина Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования: дис. ... докт.тех.наук 05.19.02 / Шарнина Любовь Викторовна. – Иваново, - 2006. – 538.

3. Гришанова И.А., Мигачева О.С. Неравновесная низкотемпературная плазма как способ модификации физико-механических свойств полимерных материалов // И.А.Гришанова, О.С.Мигачева. Всероссийская школа семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия» КНИТУ Казань, 2011.

4. Абдуллин И.Ш. Крашение трикотажных полотен, обработанных неравновесной низкотемпературной плазмой // И.Ш.Абдуллин, Г.Н.Нуруллина, А.А.Азанова, Г.Н.Кулевцов, Я.В.Ившин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. - №3. – С. 27-29.

5. Гришанова И.А., Сергеева Е.А., Илюшина С.В, Шаехов М.Ф. Влияние природы и состава плазмообразующей среды на физико-механические свойства полиэтиленовых волокон // И.А.Гришанова, Е.А.Сергеева, С.В.Илюшина, М.Ф.Шаехов.

ЛАЗЕРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА, СОДЕРЖАЩЕГО РОДАМИН 6Ж

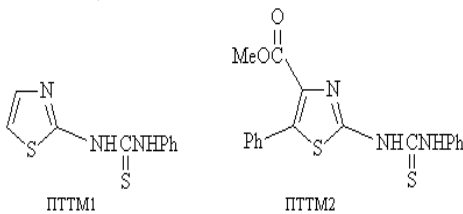
Идрисов Р.А., Серова В.Н.

Казанский государственный технологический университет
420015 Россия, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, rav1409@mail.ru

К настоящему времени отечественной промышленностью выпускаются твердотельные лазеры с активной средой на основе сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК), активированного родамином 6Ж и другими красителями [1]. Эти лазеры нашли успешное применение для дистанционного зондирования атмосферы, в криминалистике – в составе портативного криминалистического комплекса и многих других областях. Для накачки активных сред в этих лазерах используется оптическое излучение, поэтому актуальной проблемой, связанной с увеличением ресурса их работы, является повышение их фотохимической стабильности, т.е. поиск новых высокоэффективных фотостабилизаторов.

Исследования, выполненные в данном направлении (см., например, работу [2]), показали возможность использования N, N'-дифенилтиомочевины (ДФТМ) для фотостабилизации сополиметакрилатов и введенных в них родамина 6Ж и других лазерных красителей. Цель настоящей работы – исследование энергии генерации и генерационной фотостабильности родамина 6Ж в контрольной и модифицированной сополиметакрилатной матрице при использовании в качестве потенциальных фотостабилизаторов ДФТМ и функционализированных производных тиомочевины и тиазола (ПТТМ). Объектами исследований являлись образцы органического стекла, синтезированные методом блочной радикальной сополимеризации ММА и МАК в присутствии родамина 6Ж и названных модифицирующих соединений.

Использованные для модификации ПТТМ были синтезированы в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН и отличались заместителем в тиазольном цикле:



Для накачки образцов использовалось излучение второй гармоники лазера на YAG: Nd³⁺ ($\lambda = 532$ нм). Измерения спектров генерации родамина 6Ж

в сополиметакрилатной матрице осуществлялись в плоскопараллельном резонаторе по квазипродольной схеме возбуждения генерации.

Наибольшие значения энергии генерации (E_g) родамина 6Ж достигнуты в матрице, модифицированной соединениями ПТТМ-1 и ПТТМ-2, которые в 5,0-8,4 раза и 1,5-2,5 раза превышают значения E_g данного красителя в матрице без добавок и с добавкой ДФТМ соответственно. В режиме генерации лазерного излучения лучшие результаты зафиксированы для родамина 6Ж в матрице с добавкой ПТТМ-1, в которой краситель обнаружил и повышенную генерационную фотостабильность, что важно для повышения ресурс работы образцов в качестве лазерно-активных сред. Таким образом, ПТТМ-1 и ПТТМ-2 являются перспективными в качестве фотостабилизаторов и представляют практическую значимость для синтеза полимерных лазерно-активных сред.

Литература

1. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы / В.Н. Серова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 384 с.
2. Серова, В.Н. Особенности фотостарения сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, допированного лазерными красителями и дифенилтиомочевинной / В.Н. Серова, В.В. Чирков, В.И. Морозов и др. // Высокомолек. соед. - А. - 1999. - Т. 41. - № 9. - С.1409-1415.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ УРЕТАНОВЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ ГИДРОКСИЭТИЛЗАМЕЩЕННЫМИ МОЧЕВИНАМИ

Игнатьев В.А., Захарова А.А., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова
428015, г. Чебоксары, Московский пр., 15 E-mail: ignatjev1@rambler.ru*

Гидроксиэтилзамещенные мочевины (ГЭМ) представляют собой важный класс соединений, используемых для химической модификации эпоксидных и уретановых полимеров. Нами синтезированы алифатические гидроксиэтилзамещенные мочевины взаимодействием диизоцианатов различной природы (1,6-гексаметилен-, 1,8-октаметилен- и 1,10-декаметилен-диизоцианатов) с ди(β -гидроксиэтил)амином, которые в дальнейшем использовались в качестве модификаторов уретановых форполимеров. Реакцию диизоцианатов с аминспиртом проводили при мольном соотношении компонентов 1:2 в среде абсолютного хлороформа и ацетона. Из результатов исследований следует, что наиболее оптимальным растворителем для синтеза ГЭМ является хлороформ. Выход целевых продуктов в нем составляет не менее 90%, при синтезе в среде ацетона выход составляет около 60%. Проведение реакций при различных температурах пока-

зало, что выход целевого продукта увеличивается с уменьшением температуры. Очевидно это связано с тем, что реакция взаимодействия изоцианата с аминогруппой является экзотермической, и при повышении температуры, увеличивается вероятность протекания побочных реакций (в частности увеличивается вероятность взаимодействия изоцианатной с гидроксильной группой). Структура полученных соединений подтверждена данными ИК спектроскопии.

Модификацию свойств полиуретановых эластомеров (ПУЭ) осуществляли двух стадийным способом. На первой стадии взаимодействием сложного олигоэфира - олигоэтиленбутиленгликольадипината (марки П6-БА) - с диизоцианатами различных марок (толуилендиизоцианатов Т-80, Т-100 и 4,4'-дифенилметандиизоцианата) при соотношении NCO:OH=2:1 и температуре 70°C в течение 3ч. синтезировали соответствующий олигоуретандиизоцианат или так называемый уретановый форполимер (ФП). Вторую стадию - отверждение ФП осуществляли путем добавления к нему рассчитанных количеств ароматического диамина (4,4'-метиленис-о-хлоранилина торговой марки Диамет Х) и ГЭМ при 100°C. Мольное соотношение реагирующих групп во всех случаях оставалось стехиометрическим, при этом часть Диамета Х заменялась на соответствующую ГЭМ. Отверждение систем осуществляли при 100°C в течение 6 часов. Синтезированные ПУЭ представляли собой эластичные, с глянцевым блеском материалы желтоватого оттенка. Были исследованы их основные физико-механические показатели: предел прочности при разрыве ($\sigma_{\text{разр}}$), относительное ($\epsilon_{\text{отн}}$) и остаточное ($\epsilon_{\text{ост}}$) удлинения по ГОСТ 11262-80, твердость по Шору (Н) по ГОСТ 263-7, содержание гель-фракции (Р) сокслетированием полимерных образцов в парах ацетона. Также для ПУЭ проводилось сопоставление эффективной плотности сшивки ν_e/ν с их физико-механическими свойствами. Определение эффективной плотности сшивки ν_e/ν проводили согласно кинетической теории высокоэластичности по равновесному модулю высокоэластичности E_{∞} . Модуль высокоэластичности E_{∞} рассчитывали по величине предельной (равновесной) деформации.

Таким образом, нами синтезированы литьевые полиуретановые эластомеры, модифицированные алифатическими гидроксизтилзамещенными мочевидами. Исследованы свойства эластомеров в зависимости от природы ГЭМ и структурных особенностей модифицированных полимеров.

ВЛИЯНИЕ АКРОЛА-С, КАК МОДИФИКАТОРА, НА КИНЕТИКУ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА

Калимуллина М.Р., Гнездилов Д.О., Гараева Г.Ф., Спиридонова Р.Р.
Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия, 9minut@mail.ru

Поливинилацетат (ПВА) благодаря хорошей клеящей способности широко применяют в качестве клея. Композиции на основе ПВА представляют собой недорогие, быстроотверждающиеся клеи с высокой начальной липкостью, образующие почти невидимый шов. Лаки на основе ПВА отличаются прозрачностью, износостойкостью, хорошо сохраняют цвет. Их используют как для декоративной отделки, так и для защитных покрытий.

Мировой объем производства клеящих материалов и герметиков в том числе и ПВА клеев проявляет устойчивую тенденцию к постоянному ежегодному росту. Винилацетат является достаточно дорогим мономером. Модификация ПВА небольшими добавками другого компонента позволяет улучшить эксплуатационные характеристики. И может служить причиной снижения его себестоимости. Поэтому модификация ПВА-композиций является актуальной задачей.

В своей работе мы использовали соединение акрола-С, имеющее на концах три активные двойные связи. В ходе работы выяснилось, что кинетические кривые полимеризации ВА в этилацетате (ЭА) характеризуются наличием индукционного периода, величина которого пропорциональна содержанию акрола-С. При полимеризации в этиловом спирте (ЭС) индукционный период отсутствует. Наблюдаемые особенности полимеризации оказывают влияние на молекулярную массу полимера. Самая высокая молекулярная соответствует полимеру, полученному в ЭА, а самая низкая – в ЭС.

При полимеризации ВА в смеси растворителей в соотношении ЭА:ЭС 1:3 для всех концентраций акрола-С наблюдаются те же закономерности, что и для индивидуальных растворителей, – увеличение концентрации акрола-С введет к снижению скорости реакции. Однако большое содержание ЭА по сравнению с ЭС (3:1) при содержании акрола-С 0,5 и 1 мас.% уже не тормозит полимеризацию винилацетата по сравнению с 3 мас.%.

В результате работы мы увидели, что увеличение содержания акрола-С приводит к увеличению вязкости, т.к. мы использовали трифункциональный мономер, который образует разветвленную структуру полимера.