

7. Abbasov V.M., Amiraslanova M.N., Hasanov E.K., Alieva L.I., Agazadeh Z.J., Safarova Sh.Z.. Conversation liquids on the bases of turbine oil of grade T-30 and corrosion inhibitor // Journal of Advances in Chemistry. 2015, V.11, №7, p. 3715-3722
8. Мачуленко Л.Н., Нечаев А.И., Донецкая С.А. и др. Синтез и свойства фенолформальдегидных фталимидинсодержащих новолаков // Пластические массы, 2014, №3(4), с.15-18
9. Мамедова Г.Ф. Синтез и исследование ингибирующих свойств нефте- и водорастворимых производных на основе полиаминов: Дисс... на соискание учёной степени канд. хим. наук. Баку, 2009, 165 с.

УДК 678

## Радикальная сополимеризация винилацетата с 1-ванилиминидазолом и 4-ванилпиридином

Е.И. СИПКИНА, О.В. ЛЕБЕДЕВА, Ю.Н. ПОЖИДАЕВ

Иркутский национальный исследовательский технический университет  
lebedeva@istu.edu

Радикальной полимеризацией получены сополимеры винилацетата с 1-ванилиминидазолом и 4-ванилпиридином. Изучены их свойства, рассчитаны константы реакционной способности и параметры микроструктуры сополимеров. Золь-гель синтезом с участием тетраэтиксилана и сополимеров винилацетата с 1-ванилиминидазолом и 4-ванилпиридином получены композиционные материалы и исследована их сорбционная способность по отношению к ионам платины (IV).

**Ключевые слова:** сополимеризация, винилацетат, 4-ванилпиридин, 1-ванилиминидазол, золь-гель синтез.

The copolymers of vinyl acetate with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine were obtained by radical polymerization. Constants reactivity and microstructure parameters of copolymers were calculated and their properties were studied. Composite materials were obtained with sol-gel synthesis involving tetraethoxysilane and copolymers of vinyl acetate with 1-vinylimidazole and 4-vinylpyridine. Also their sorption capacity with ions of platinum (IV) was investigated.

**Keywords:** copolymerization, vinyl acetate, 4-vinylpyridine, 1-vinylimidazole, sol-gel synthesis.

### Введение

Высокомолекулярные соединения – большой класс соединений разнообразных по химическому строению и структуре, проявляющих уникальные механические, оптические, электрические или термические свойства. Винильные и имидазольные производные азотсодержащих гетероциклических соединений по своей значимости заслуживают особого внимания. Высокая полимеризационная активность азотистых мономеров в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит и свойства получаемых полимерных продуктов.

Область применения сополимеров во многом определяется природой сомономера. Так, например, соединения на основе 2-гидроксиэтилметакрилата, метилметакрилата, винилацетата и азотсодержащих мономеров наиболее часто используются для создания лакокрасочных, герметизирующих, kleящих композиций и других адгезивов [1–5]. В последние годы возрос интерес к гибридным композитам на основе кремнийорганических мономеров (тетраэтиксилан, хлорметилтриэтиксилан, метилтрихлорсилан, фенилтрихлорсилан) и азотсодержащих гетероциклических соединений (4-ванилпиридин, 2-метил-5-ванилпиридин, 1-ванилиминидазол,

1-ванилпиразол и др.), которые используют для получения протонпроводящих мембран и сорбционных материалов для извлечения благородных металлов [1, 3, 6, 7].

Поэтому поиск новых структурных вариаций полимеров на основе винильных и имидазольных производных азотсодержащих гетероциклов является весьма актуальной проблемой в плане расширения их практического применения.

Цель данной работы – синтез и исследование сополимеров на основе винилацетата с 1-ванилиминидазолом и 4-ванилпиридином, получение гибридных композитов для извлечения ионов платины (IV).

### Экспериментальная часть

1-ванилиминидазол (ВИМ), 4-ванилпиридин (4-ВП) и винилацетат (ВА) – коммерческие мономеры. Очистку ВИМ, 4-ВП проводили вакуумной перегонкой.

Вязкость разбавленных растворов сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Убеллоде при 25°C в ДМФА [8]. Все измерения проводили при терmostатировании. Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan". ИК-спектры сополимеров получены на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках KBr и вазелиновом масле, а также на спектрометре "Bruker IFS-25".

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы "Varian" (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс  $90^\circ$  в растворе ДМСО- $d_6$ . В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л).

Молекулярные характеристики растворов сополимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Waters с насосом 590, рефрактометрическим детектором 410 и тремя колонками "ультрастри-рагель" с размерами пор  $10^3$  Å,  $10^5$  Å и линейной колонкой 500 Å –  $10^6$  Å. Растворитель – ТГФ,  $T=35^\circ\text{C}$ , скорость потока 0.9 мл/мин. Расчет проводили на интеграторе Data Modul 730.

Расчет констант относительной активности мономеров для изученных систем проводили методами Файнмана-Росса и Келена-Тюдоша с применением метода планирования эксперимента по Мортимеру и Тидвелу для минимизации ошибки расчета [9]. Также константы определяли нелинейным методом наименьших квадратов в пакете Mathcad, позволяющим проводить расчеты по любым наборам экспериментальных данных. Для расчета использовали опыты со степенью превращения не выше 10 %.

Композитные сорбционные материалы получены золь-гель синтезом с участием тетраэтиосисилана и сополимеров ВИМ-ВА, 4-ВП-ВА по следующей методике: 0.3 г сополимера растворяли в 5 мл этилового спирта при комнатной температуре. К полученному раствору приливали 1 мл ТЭОС и 0.4 мл 0.5 моль л $^{-1}$  раствора NaOH. В процессе перемешивания в течение нескольких минут наблюдается помутнение смеси и образование нерастворимого продукта. Образовавшийся продукт промывали многократно водой, высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы.

Исследование сорбции Pt(IV) синтезированными материалами осуществляли статическим методом из солянокислых растворов с исходной концентрацией платины  $3 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Определение содержания ионов Pt(IV) в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В.

#### Обсуждение результатов

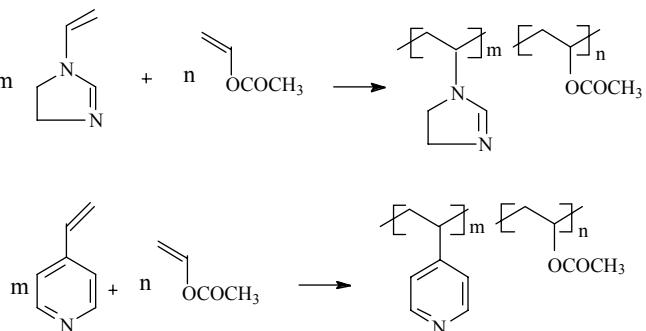
Сополимеризацию систем ВИМ-ВА и 4-ВП-ВА проводили в условиях свободнорадикального инициирования под действием динитрил азобisisомасляной кислоты при температуре  $60^\circ\text{C}$  в присутствии ДМФА.

Заполнение ампул проводили гравиметрическим способом. По окончании сополимеризации охлажденные ампулы вскрывали, реакционную массу растворяли в ДМФА и осаждали сополимер ВИМ-ВА ацетоном, а 4-ВП-ВА – водой. Переосаждение сополимеров проводили дважды, полученные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы.

**Таблица 1. Сополимеризация ВИМ ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ), 4-ВП ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ) (ДМФА, ДАК - 1.5% мас.,  $60^\circ\text{C}$ , 6 ч.).**

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли		Выход, %	$[\eta]$ , дл·г $^{-1}$	Мол. масса (средневесовая), $\text{M} \cdot 10^3$
$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$			
ВИМ ( $M_1$ )-ВА						
0.20	0.80	0.33	0.67	46	0.85	120
0.30	0.70	0.48	0.52	52	0.74	-
0.50	0.50	0.56	0.44	58	0.67	167
0.70	0.30	0.68	0.22	61	0.31	-
0.80	0.20	0.77	0.23	70	0.28	300
4-ВП ( $M_1$ )-ВА						
0.10	0.90	0.42	0.58	10	0.02	108
0.30	0.70	0.55	0.45	22	0.17	-
0.50	0.50	0.58	0.42	39	0.48	122
0.70	0.30	0.64	0.36	67	0.69	-
0.90	0.10	0.71	0.29	78	0.93	270

Получены порошкообразные продукты белого цвета, растворимые в спиртах, ДМФА, ДМСО. Радикальная сополимеризация протекает по винильной группе (схема).



#### Схема.

Методом элементного анализа, данными ИК и ЯМР спектроскопии изучены состав и строение полученных сополимеров.

В ИК спектрах полученных сополимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для N-винильной группы ( $960, 1680 \text{ см}^{-1}$ ), но сохраняются полосы колебаний пиридинового ( $1600, 1580, 1490, 1020 \text{ см}^{-1}$ ) и имидазольного ( $1500, 1220, 1080 \text{ см}^{-1}$ ) колец. Наблюдаются полосы колебаний C=O ( $1720-1750 \text{ см}^{-1}$ ), доказывающие присутствие в сополимере фрагментов ВА.

В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров 4-ВП-ВА и ВИМ-ВА наблюдаются уширенные резонансные сигналы, соответствующие атомам углерода пиридинового ( $153.5, 152.5, 149.5, 136.2, 135.1, 122.8$  м.д.) и имидазольного ( $130.34, 100.83$  м.д.) колец. Присутствуют полосы сложноэфирной связи ( $180-174.0$  м.д.), характерные для винилацетата.

Сополимеры образуются при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси (табл. 1, рис.1).

Повышение доли ВИМ в исходной смеси сомономеров ВИМ-ВА (табл. 1) сопровождается увеличением выхода и уменьшением вязкости. В системе 4-ВП-ВА с возрастанием доли 4-винилпиридина в исходной смеси (табл. 1) наблюдается увеличение выхода и вязкости сополимера.

Для сополимеров ВИМ-ВА и 4-ВП-ВА методом гельпроникающей хроматографии были определены молекулярные массы, величина которых составляет от 108000 до 300000.

На рис. 1 представлена зависимость составов сополимеров ВИМ-ВА, 4-ВП-ВА от состава исходной смеси мономеров. Для данных систем вид кривой зависимости состава сополимера от состава исходной смеси имеет S-образную форму, указывающую на наличие в этих системах точки "азеотропа", которое связано с обогащением сополимера звенями

разных сомономеров при изменении составов мономерной смеси (рис. 1). Точка "азеотропа" для системы ВИМ-ВА – 0.66 мол. долей, 4-ВП-ВА – 0.54 мол. долей.

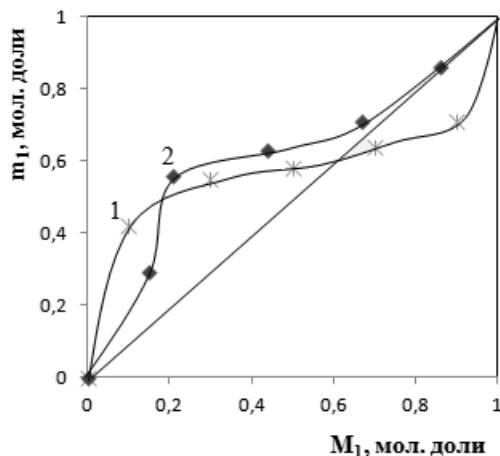


Рис. 1. Зависимость состава сополимера ( $m_1$ ) от исходного соотношения мономеров в смеси ( $M_1$ ): 1 – 4-ВП ( $M_1$ )-ВА; 2 – ВИМ ( $M_1$ )-ВА.

На основании зависимости составов исходной смеси и сополимеров при низких степенях конверсии рассчитаны значения относительной реакционной способности мономеров по методике [10]. Рассчитанные значения констант сополимеризации для данных систем свидетельствуют о большей реакционной способности гетероциклов по сравнению с сомономерами (табл. 2). Произведение констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2 = 0.0016$  для системы 4-ВП-ВА указывает на возможное чередование звеньев в сополимере.

Таблица 2. Константы относительной реакционной способности.

Мономер ( $M_1$ )	Мономер ( $M_2$ )	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
ВИМ	ВА	$0.63 \pm 0.08$	$0.28 \pm 0.20$	0.176
4-ВП	ВА	$0.16 \pm 0.03$	$0.001 \pm 0.04$	0.0016

На основании значений констант сополимеризации были рассчитаны параметры микроструктуры образующихся сополимеров (табл. 3). Сополимеры 4-ВП-ВА ВИМ-ВА состоят из звеньев азотсодержащего гетероцикла различной длины, разделены единичными звеньями кислородсодержащего винилового мономера. В системе 4-ВП-ВА образуются продукты с четким чередованием звеньев, либо имеющие строение полимерной цепи 2 к 1.

Табл. 3. Параметры микроструктуры сополимеров ВИМ-ВА, 4-ВП-ВА.

M <sub>1</sub> , мол. доли		Вероятность образования диад диад			Средняя длина последовательностей	
исх. смесь	сополимер	m <sub>1</sub> -m <sub>1</sub>	m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub>	m <sub>2</sub> -m <sub>2</sub>	<i>l</i> <sub>1</sub>	<i>l</i> <sub>2</sub>
ВИМ (M <sub>1</sub> ) с ВА (M <sub>2</sub> )						
0.20	0.354	0,0697	0,4398	0,4905	1	2
0.30	0.435	0,1413	0,5203	0,3385	1	2
0.50	0.561	0,3313	0,5229	0,1458	2	1
0.70	0.689	0,5691	0,3849	0,0460	3	1
0.80	0.768	0,7032	0,2775	0,0193	4	1
4-ВП (M <sub>1</sub> ) с ВА (M <sub>2</sub> )						
0.10	0.5041	0,0171	0,9820	0,0009	1	1
0.30	0.5162	0,0630	0,9368	0,0002	1	1
0.50	0.5363	0,1355	0,8644	0,0001	1	1
0.70	0.5773	0,2679	0,7321	0,0001	1	1
0.90	0.7068	0,5853	0,4147	0,0001	2	1

Золь-гель синтез – метод, позволяющий легко влиять на состав, строение и свойства гибридных материалов с участием неорганических и органических прекурсоров. Такие композиты отличаются повышенной термостабильностью, механической прочностью, их применяют как сорбционные материалы для извлечения благородных металлов, для получения протонпроводящих мембран [11–13].

Присутствие в составе сополимеров гетероатомов азота предполагает наличие у них комплексообразующей активности. Все это послужило основанием для синтеза гибридных композитов на основе разработанных сополимеров.

На основе синтезированных сополимеров ВИМ-ВА и 4-ВП-ВА с участием тетраэтоксисилана золь-гель синтезом были получены композитные материалы, которые были использованы для извлечения ионов Pt(IV) из хлоридных растворов.

Сорбционное равновесие в системах ВИМ-ВА- $\text{SiO}_2$  и 4-ВП-ВА- $\text{SiO}_2$  в контакте с Pt(IV) устанавливается в течение 3 часов (рис. 2).

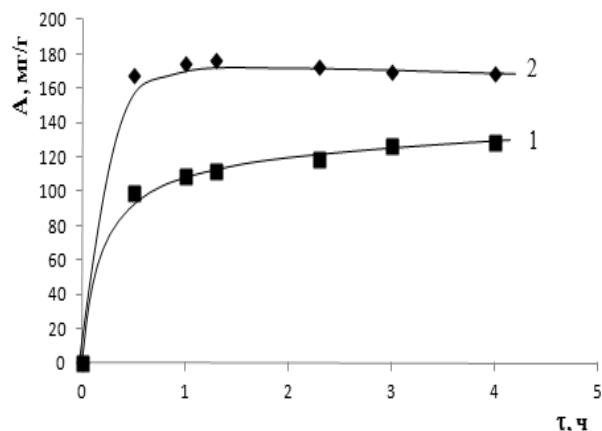


Рис. 2. Влияние времени контакта на извлечение Pt(IV) при 298 К: 1 – композит ВИМ-ВА- $\text{SiO}_2$ ; 2 – композит 4-ВП-ВА- $\text{SiO}_2$ .

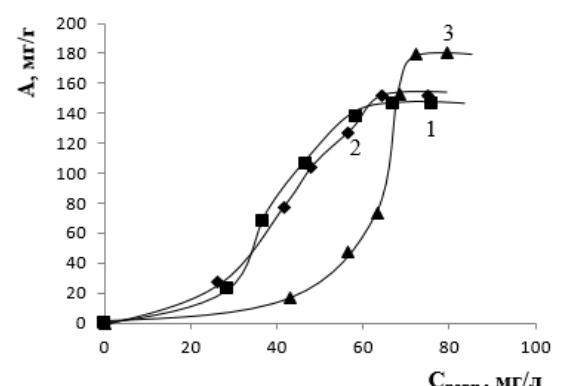
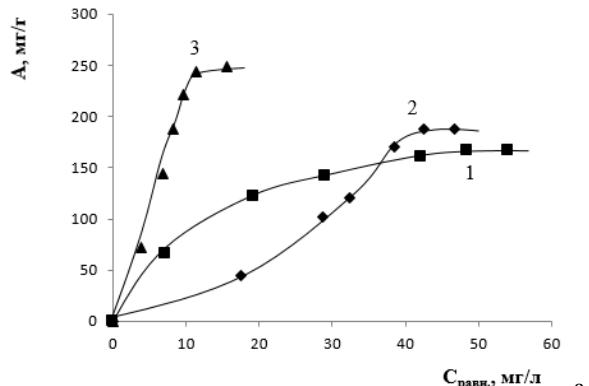


Рис. 3. Изотермы адсорбции Pt(IV) при 298 К (1), 318 К (2) и 338 К (3) композитами 4-ВП-ВА- $\text{SiO}_2$  (а) и ВИМ-ВА- $\text{SiO}_2$  (б).

При повышении температуры от 298 до 338 К сорбционная активность композитных материалов по отношению к ионам Pt(IV) увеличивается. Наибольшее значение сорбционной емкости (249 мг/г) и коэффициента межфазного распределения (1590 см<sup>3</sup>/г), обнаруживает композит 4-ВП-ВА-SiO<sub>2</sub> при температуре 338 К (рис. 3).

#### Выводы

1. Радикальной сополимеризацией в растворе ДМФА синтезированы новые сополимеры ВИМ-ВА, 4-ВП-ВА, представляющие интерес для получения композиционных материалов. Исследованы закономерности радикальной сополимеризации, рассчитаны константы относительной активности сомономеров и параметры микроструктуры сополимеров. Установлено, что гетероциклические мономеры проявляют более высокую реакционную способность, чем их сомономеры.

2. Золь-гель синтезом в щелочной среде с участием тетраэтоксисилана и сополимеров ВИМ-ВА, 4-ВП-ВА получены новые гибридные композиты. Гибридные композиты 4-ВП-ВА-SiO<sub>2</sub>, ВИМ-ВА-SiO<sub>2</sub> проявили высокую сорбционную активность в растворах соляной кислоты по отношению к хлорокомплексам Pt(IV). Наибольшее значение сорбционной емкости (249 мг/г) и коэффициента межфазного распределения (1590 см<sup>3</sup>/г) обнаруживает композит 4-ВП-ВА-SiO<sub>2</sub> в 1 М HCl при 338 К.

#### Литература

1. Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Бочкирева С.С., Сафонов А.П., Воронков М.Г. Сополимеры на основе продуктов гидролиза тетраэтоксисилана с поли-N-винилазолами и поли-винилпиридинами // Журнал прикладной химии. 2007. Т.80. № 8. С. 1346-1349.

2. Лавров Н.А. Сополимеризация 2-гироксиэтилметакрилата с N-винил-3(5)метилпиразолом // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 6. С. 1420-1422.
3. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., Бочкирева С.С., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С. Полимерные электролиты на основе азотистых оснований // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 1. С. 20-25.
4. Лебедева О.В., Сипкина Е.И., Пожидаев Ю.Н. Гибридные мембранны на основе диоксида кремния и сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата с 4-винилпиридином // Мембранны и мембранны технологии. 2016. Т. 6. № 2. С. 138-143.
5. Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Сипкина Е.И. Синтез и свойства сополимеров на основе N-винилпиразола // Пластические массы. 2013. №8. С. 27-31.
6. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., Бочкирева С.С., Шаглаева Н.С., Морозова Л.В., Воронков М.Г. Гибридные нанокомпозиты: полихлорметил-, полиметил-, полифенилсилесквиоксан-азотистое основание // Журнал прикладной химии. 2008. В. 81. № 10. Р. 1716-1720.
7. Сипкина Е.И. Сорбционные материалы для извлечения платины (IV) из хлоридных растворов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2015. № 4 (15). С. 7-19.
8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. 415 с.
9. Лабораторная техника органической химии // Под ред. Кейла Б. М.: Мир, 1966. 248 с.
10. Kennedy J.P., Kelen T., Tudos F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1975. V. 13. № 10. P. 2277-2289.

УДК 678

## Моделирование реологических процессов в трехслойных плитах с пенополиуретановым заполнителем

A.C. ЧЕПУРНЕНКО, A.A. САВЧЕНКО

Донской государственный технический университет, г. Ростов-на-Дону, Россия  
anton\_chepurnenk@mail.ru

Рассмотрена задача расчета сэндвич-панелей с пенополиуретановым средним слоем с учетом ползучести материала. Решение свелось к четырем дифференциальному уравнениям второго порядка. Приведен пример расчета шарнирно опертой по контуру плиты.

**Ключевые слова:** пенополиуретан, трехслойные плиты с легким заполнителем, нелинейная ползучесть, уравнение Максвелла-Гуревича.

The problem of calculating sandwich panels with a polyurethane foam core is considered taking into account the creep of the material. The solution was reduced to four second-order differential equations. An example of a calculation of a hinged on the contour plate is given.

**Keywords:** Polyurethane foam, three-layer plates with light filler, nonlinear creep, Maxwell-Gurevich equation.

#### Введение

Трехслойные конструкции с легким заполнителем широко применяются в таких отраслях, как авиастроение, кораблестроение, строительство и др. При тех же жесткостных и прочностных характеристиках такие конструкции оказываются гораздо легче однослойных.

Наружные слои трехслойных конструкций изготавливаются из материалов с высокими физико-механическими характеристиками (сталь, алюминий, стеклопластики), а в качестве материала среднего слоя может выступать минеральная вата или пенополимеры.

В качестве полимерного заполнителя трехслойных панелей широко применяются пенополиуретаны (ППУ). Их существенным преимуществом является одностадийный процесс получения изделий методом напыления или заливки. Вспенивание и отвердевание ППУ происходит без дополнительного подогрева в результате экзотермической реакции синтеза, протекающей при смешении двух, трех или четырех жидких компонентов, при одновременном сцеплении пенопласта с обшивками. ППУ характеризуется хорошей адгезией ко многим материалам, включая алюминий, сталь и некоторые пластики.