



**ВЕСТНИК**  
**НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**  
**“ХПИ”**

**14'2005**

**Харьков**

# ВЕСТНИК

## НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

**Сборник научных трудов**  
**Тематический выпуск**  
**«Химия, химическая технология и**  
**экология»**

**14'2005**

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»  
в 2001 году

### Госиздание

Свидетельство Госкомитета  
По информационной политике Украины  
КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

### КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

#### Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

#### Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. МАРЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.

Е.И. СОКОЛ, д-р техн. наук, проф.

Е.Е. АЛЕКСАНДРОВ, д-р техн. наук, проф.

Т.С. ВОРОПАЙ, д-р фил. наук, проф.

М.Д. ГОДЛЕВСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

А.И. ГРАБЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.

В.Г. ДАНЬКО, д-р техн. наук, проф.

П.А. КАЧАНОВ, д-р техн. наук, проф.

В.Б. КЛЕПИКОВ, д-р техн. наук, проф.

В.А. ЛОЗОВОЙ, д-р фил. наук, проф.

В.Д. ДМИТРИЕНКО, д-р техн. наук, проф.

О.К. МОРАЧКОВСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

М.И. РЫЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.

В.Б. САМОРОДОВ, д-р техн. наук, проф.

В.П. СЕБКО, д-р техн. наук, проф.

В.И. ТАРАН, д-р техн. наук, проф.

Ю.В. ТИМОФЕЕВ, д-р техн. наук, проф.

А.Ф. ШЕХОВЦОВ, д-р техн. наук, проф.

П.Г. ПЕРЕРВА, д-р техн. наук, проф.

Н.И. ПОГОРЕЛОВ, д-р техн. наук, проф.

А.В. БОЙКО, д-р техн. наук, проф.

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

#### Ответственный редактор

Рыщенко М.И., д-р техн. наук, проф.

#### Ответственный секретарь

Шабанова Г.Н., д-р техн. наук, с.н.с.

Авраменко В.Л., канд. техн. наук, проф.

Байрачный Б.И., д-р техн. наук, проф.

Брагина Л.Л., д-р техн. наук, проф.

Гладкий Ф.Ф., д-р техн. наук, проф.

Горбачев А.К., д-р техн. наук, проф.

Гринь Г.И., д-р техн. наук, проф.

Демидов И.Н., д-р техн. наук, проф.

Каратеев А.М., д-р хим. наук, проф.

Клещев Н.Ф., д-р техн. наук, проф.

Лобойко А.Я., д-р техн. наук, проф.

Мельник А.П., д-р техн. наук, проф.

Савенков А.С., д-р техн. наук, проф.

Семченко Г.Д., д-р техн. наук, проф.

Слободской С.А., д-р техн. наук, проф.

Сытник Р.Д., д-р техн. наук, проф.

Товажнянский Л.Л., д-р техн. наук, проф.

Тошинский В.И., д-р техн. наук, проф.

Шапорев В.П., д-р техн. наук, проф.

### АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

Харьков 2005

Широкие познания проф. А.Е. Луцкого в истории развития и становления физической химии, глубочайшее понимание им взаимосвязи между ее основными законами и методов и подходов в решении различных физико-химических задач на разном уровне абстрагирования и приближения, а также педагогический талант позволили ему сформулировать основную идею построения курса физической химии для изложения студентам.

Именно его идеи построения и изложения курса в историческом развитии, в постепенном переходе от рассмотрения макро свойств химических систем к свойствам молекул ее составляющих, и таким образом, более глубокого и полного рассмотрения этих свойств, легли в методическую основу организации учебного процесса, которая с успехом используется на кафедре и в настоящее время.

Нельзя не отметить и личную скромность проф. А.Е.Луцкого, отсутствие у него стремления к материальным благам, его умение радоваться успехам своих сотрудников как своим личным. Для него работа на кафедре была не делом жизни, а самой жизнью. Он часто повторял « Я не люблю выходные и праздничные дни, потому, что в это время не могу прийти на кафедру».

Все, кто работал с Аркадием Ефимовичем Луцким, всегда вспоминают его с уважением, благодарностью и любовью, а общение с ним считают своей большой жизненной удачей.

*Поступила в редколлегию 17.05.05*

УДК 541.678.686.01

**П.А. БИЛЫМ**, канд. хим. наук, **А.П. МИХАЙЛЮК**, канд. хим. наук,  
**В.С. НЕХАЕВ**, **К.А. АФАНАСЕНКО**, АГЗУ, Харьков

### **ИЗМЕНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНТАКТНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ**

Методами диференціальної сканоуючої калориметрії та діелектричної релаксації досліджені багат шарові плівкові зразки склопластиків, на які було спрямовано вплив контактної поляризації в електричному полі  $\sim 6-7$  кВ/см. При цьому встановлено, що епоксифенольне зв'язуюче армованого матеріалу проходить суттєві структурні зміни: помітно звужується інтервал склування та спостерігається тенденція до зростання температури  $\alpha$ -переходу. Висловлено думку про можливу роль вибіркового розриву міжвузлових ланок в реалізації підвищення ступеню кооперативності сегментальної рухомості в приповерхневих шарах матричного зв'язуючого та отримання менш щільно упакованого, але більш однорідного структурного стану зв'язуючого в об'ємі склопластика.

There was researched many layer glass plastic by the differential scanning calorimetry and dielectric relaxation method. It was contact polarized in the electric field  $\sim 6-7$  kV/cm. It's established, that the epoxy-phenol binder of armed material has take place structural changes: noticeable reducing glass transition interval and watches tendencies to rising of temperature  $\alpha$ -transition. It was an idea of possible role between knot breaking in the realization of high degree cooperation of segmental movability in the layers that close to the surface of matrix binder and receiving less dense packed, but more constant structural condition of binder in the volume of plastic.

В последнее время резко возрос интерес к исследованиям физических процессов поверхностной обработки полимерных материалов. К их числу может быть отнесен метод контактной поляризации в постоянном электрическом поле позволяющий проводить активацию поверхности и добиться существенного увеличения поверхностной энергии и адгезионных свойств пластиков [1]. Было также установлено, что под действием электрического заряда в эпоксифенольной пленке проходят процессы «избирательной» декструкции с образованием C = O – связей, отражаясь тем самым на рост карбонильного индекса материала (по данным ИК-спектроскопии). Судя по изменению окраски в анализируемых системах возможно образование полисопряженных структур, способствующих по ряду признаков резкому снижению горючести полимеров.

В данной работе были продолжены исследования воздействия электрического поля, напряженность в пределах 6-7 кВ/см на монослойные образцы стеклопластиков. Происходящие изменения состояния структуры полимерной связки проводили методами диэлектрической релаксации [2] и дифференциальной сканирующей калориметрией с определением интервала стеклования по скачку теплоемкости. Образцы для ДСК набирали из слойпрегов толщиной  $\sim 400$  мкм и  $\varnothing = 5$  мм, выдавленных на разогретой полиуретановой подложке металлическим пробойником. Анализируемый пакет из 7-10 монослоев помещали в испытательную чашечку адиабатического калориметра и после выхода на изотермический режим фиксировали изменение удельной теплоемкости от температуры при скорости нагрева близкой к 8 град/мин.

Как следует из анализа литературных данных, отверждение эпоксидного связующего в чистом виде и в присутствии неполимерного наполнителя имеет существенные отличия – в последнем случае, как правило, достигается менее полное отверждение [3]. Данный эффект объясняется воздействием поверхности наполнителя на ограничение молекулярной подвижности реагирующих компонентов, что особенно заметно на конечных стадиях пространственного структурирования сетчатого полимера. Помимо этого следует учитывать сложность и особенности самого высокотемпературного отверждения эпоксидных и фенолоформальдегидных олигомерных смол [4].

Рис. 1 иллюстрирует особенности размораживания сегментального движения в отвержденном связующем стеклопластика. Следует отметить, что последний содержит  $\sim 60$  % (масс.) стеклоткани, термически обработанной

(оттоженной) при 350 °С в течение 0,5 часа. Согласно экспериментальным данным температура стеклования, измеренная на полувысоте ступеньки  $\Delta C_p$  для стеклопластика на 14 ° ниже по сравнению с чистым связующим. При этом изменился и сам характер  $\alpha$ -перехода: интервал  $\Delta T_c$  возрастает от 32 до 59 ° его начало смещается к 338 К, а конец - к 397 К; при этом величина скачка  $\Delta C_p$  в переходе уменьшается на треть. Подобного рода эффекты в композиционном материале с высокой степенью наполнения и сильным граничным взаимодействием можно объяснить различными причинами: меньшей степенью отверждения, затруднениями молекулярной упаковки и влиянием локальных остаточных напряжений, возникающих за счет усадки при отверждении и последующего охлаждения отпрессованного композита с различными коэффициентами термического расширения компонентов. Это неизбежно должно вызывать резкое уширение диапазона релаксационного перехода и снижение скачка теплоемкости за счет уменьшения характера кооперативности движения сегментов связующего.

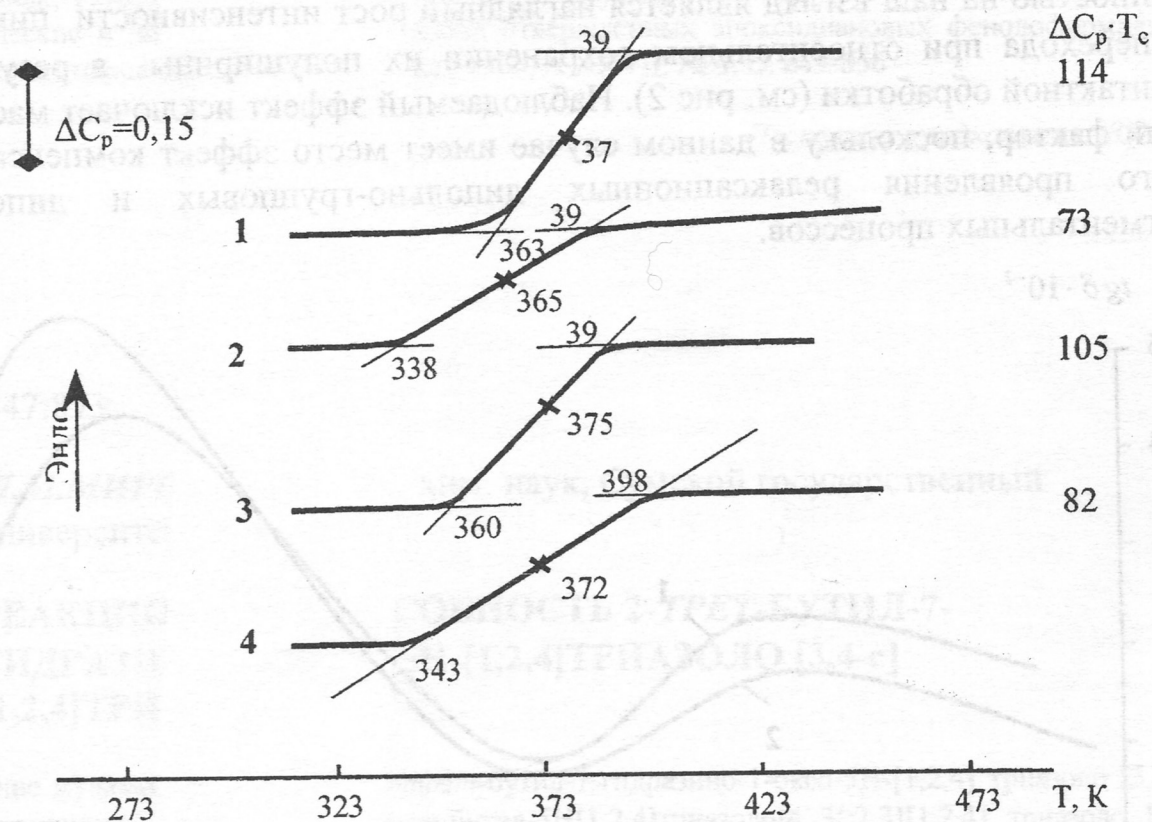


Рис. 1. Кривые ДСК исходного эпоксифенольного связующего (1) и после поляризации контактным способом (3). Для стеклопластика (2 и 4), соответственно.

Подобные изменения наблюдаются и для пленочных образцов, прошедших обработку в электрополе. Однако в данном случае представленные отличия не являются столь выраженными. Вместе с тем поляризованный однослойный стеклопластик по сравнению с ненаполненным имеет пониженную на 7 ° температуру стеклования но более узкий интервал  $\Delta T_c$ .

В рассматриваемых густосшитых сетчатых связующих наблюдаемая переменность  $T_g$  стеклопластика на наш взгляд определяется возникновением и распределением в них химических дефектов вследствие происходящих деструктивных процессов. Разрыв цепей может облегчать сегментальную подвижность и тем самым определить повышение температуры стеклования в приповерхностном слое наполненной системы. Судя по расчетным показателям, представленным на рисунке величины  $\Delta C_p \cdot T_g$  существенно ниже «теплот переходов» соответствующих нативным пленочным образцам. Однако частичная деструкция приводит к повышению скачка теплоемкости армированного образца в результате постполяризационного термоокислительного процесса. В соответствии с этим наблюдаемые различия могут определяться степенью молекулярной упаковки, которая под воздействием электрического поля в матрице стеклонеполненного образца существенно возрастает. Удовлетворительное подтверждение представленному выше являются полученные экспериментальные данные по диэлектрической релаксации. Основной особенностью на наш взгляд является наглядный рост интенсивности пиков  $\text{tg} \delta$   $\alpha$ -перехода при относительном сохранении их полуширины в результате контактной обработки (см. рис 2). Наблюдаемый эффект исключает масштабный фактор, поскольку в данном случае имеет место эффект компенсационного проявления релаксационных дипольно-групповых и дипольно-сегментальных процессов.

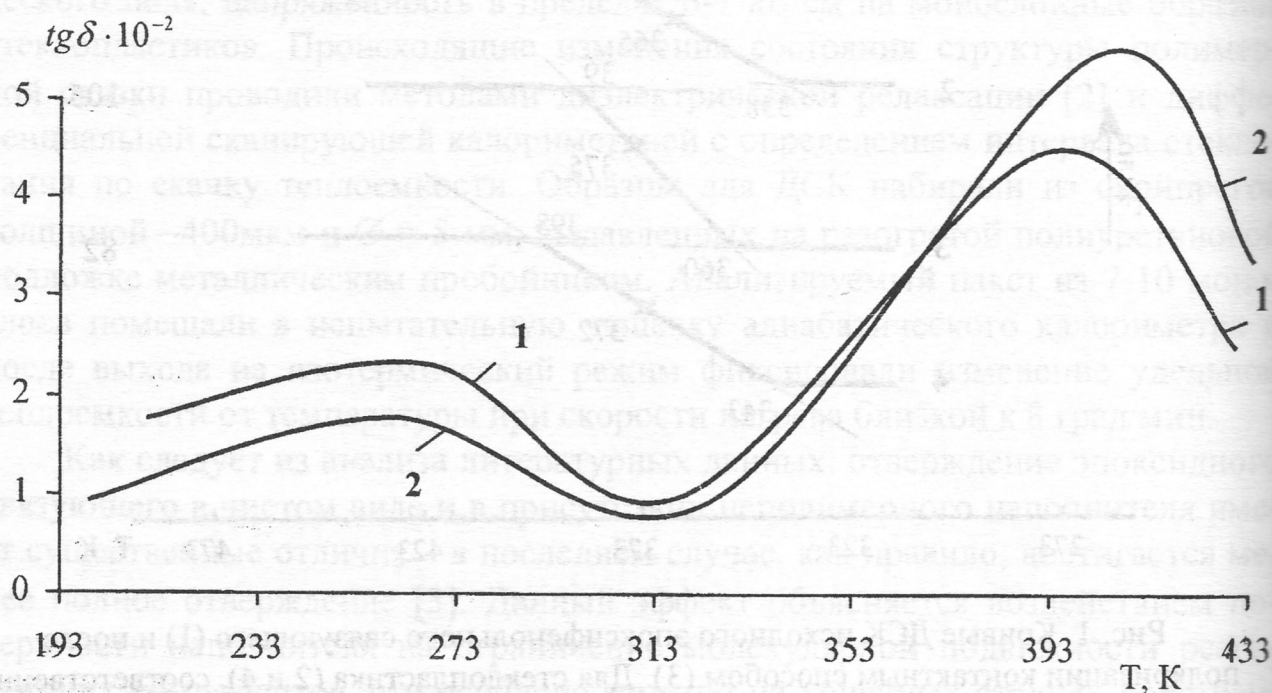


Рис. 2. Температурная зависимость  $\text{tg} \delta$  для отвержденной эпоксиформальдегидной пленки при частоте измерения 80 Гц: исходной – 1; поляризованной – 2.

Таким образом, при контактной поляризации происходят существенные изменения релаксационных процессов, обусловленные частичным разрывом цепей с образованием подвижных элементов. В присутствии стеклянного

наполнителя в поляризованной полимерной связке распределение релаксирующих элементов является более узким по сравнению с исходным стеклопластиком, что проявляется в незначительном снижении его температуры стеклования и реализации менее плотноупакованного, но более однородного структурного состояния связующего. Наблюдаемое изменение может соответствовать действию сшивающих агентов с пониженной удельной функциональностью с образованием более «расшитой» сетки с низким активационным барьером движений узловых фрагментов и высокой степенью кооперативности подвижности соседних сегментов цепей.

Список литературы: 1. Электрические свойства полимеров / Под ред. Б.И. Сажина – 3-е изд. перераб. – Л.: Химия, 1986.-224 с. 2. Кочервинский В.В., Шевченко В.Г., Пономаренко А.Т. и др. Кинетика образования и релаксационные характеристики трехмерных полимеров на основе диглицидилового эфира резорцина // Высокомолек. соед., 1976, А XVIII, № 7, С. 1596-1602. 3. Бляхман Е.М., Борисова Т.И., Левицкая Ц.М. Исследование молекулярной подвижности отвержденных эпоксидных смол различного молекулярного веса диэлектрическим методом // Высокомолек. соед., 1970, А XII, № 10, С. 2297-2301. 4. Маркевич М.А., Прут Э.В., Потапов В.В. и др. Механические и диэлектрические свойства отвержденных эпоксидиановых фенолоформальдегидных олигомеров // Высокомолек. соед., 1985, А XXVII, № 4, С. 849-856

Поступила в редколлегию 8.04.05

УДК 547:873

**Л.М.МИРОНОВИЧ**, д-р. хим. наук, Сумской государственной  
университет

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ 2-ТРЕТ-БУТИЛ-7- ГИДРАЗИНО-1-ОКСО-5Н-[1,2,4]ТРИАЗОЛО [3,4-с] [1,2,4]ТРИАЗИНА

Кипячение муравьиной кислоты с 2-трет-бутил-7-гидразино-1-оксо-5Н-[1,2,4] триазоло [3,4-с] [1,2,4] триазином приводит к 2-трет-бутил-5Н[1,2,4]триазоло[4',3':2,3][1,2,4] триазоло [3,4-с][1,2,4] триазины, а при кипячении исходного триазолотриазина в ледяной уксусной кислоте выделен продукт диацетилирования по гидразиновой группе. Окисление 2-трет-бутил-7-гидразино-1-оксо-5Н-[1,2,4] триазоло [3,4-с] [1,2,4]- триазина нитритом натрия в концентрированной ортофосфорной кислоте ведет к гетероциклизации по атому N<sub>(6)</sub> с образованием 2-трет-бутил-1-оксо-5Н-тетразоло [1',5':2,3] [1,2,4] триазоло [5,4-с] [1,2,4] триазина.

2-tert-Buthyl-7-hydrazino-1-oxo-5H-[1,2,4]triazolo[3,4-c][1,2,4]triazine readily underwent ring closure with formic acid to give 2-tert-buthyl-1-oxo-5H-[1,2,4]triazolo[4',3':2,3][1,2,4]triazolo[5,4-c][1,2,4]triazin and treatment with nitrous acid gave the corresponding 2-tert-buthyl-1-oxo-5H-tetrazolo[1',5':2,3][1,2,4]triazolo[5,4-c][1,2,4]triazin. Attempts to synthesise N'-acetyl-N-(2-tert-buthyl-1-oxo-5H-[1,2,4]triazolo[3,4-c][1,2,4]triazin-7-yl) acetohydrazide by refluxing 7-hydrazinotriazolotriazine with acetic acid.