

объемом пор, превышающими таковые для промышленных образцов в 2–5 раз.

УДК 620.197.6 : 667.613.3

Исследование диффузии водных сред в лакокрасочные покрытия

Павлов И.А.

Чебоксарский институт (филиал) Московского государственного открытого университета (ЧИ МГОУ)

Для окраски машин широкое распространение получила эмаль АС-182 на основе раствора сополимера алкидной смолы ГФ-091 с бутил- и метилметакрилатом [1].

Перемещение частиц при диффузии веществ в полимерах связывают с наличием в них свободного объема [2], при этом размеры частиц играют существенную роль, поэтому важным является рассмотрение теории Дебая-Хюккеля [3], в соответствии с которой ионная атмосфера в растворах электролитов имеет конечные размеры. Однако четкой зависимости проницаемости полимеров от размеров диффундирующих частиц не получено.

Учитывая сложность системы "полимер-среда" исследования проводить с помощью имитационной модели и установить степень влияния размера ионной атмосферы (радиуса Дебая) на количество сорбируемой воды в покрытии, нанесенном на стальную подложку.

Образцы - стальные (Ст.3) пластины (размеры 50x50x2 мм) с нанесенной пленкой эмали АС-182 толщиной $40,0 \pm 3,0$ мкм. Продолжительность опытов - 480 ч, первые замеры - по истечении 48 ч. Использована модель имитационного типа в виде полинома первой степени [4].

Имитация воздействия иона NH_4^+ проведена бесконечно разбавленным водным раствором NH_4OH (концентрация 0,05 г/л); влияние ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- имитировано водными растворами солей Na_2CO_3 (8 г/л), Na_2SO_4 (3,5 г/л) и NaCl (1,75 г/л). В результате реализации полного факторного эксперимента получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 5,11X_0 + 0,83X_1 - 1,05X_2 - 1,06X_3 + 0,54X_4 - 1,28X_1X_2 - 0,86X_1X_3 - 0,93X_2X_3 + 0,35X_1X_4 + 0,60X_2X_4 + 0,31X_3X_4 + 0,51X_1X_2X_4 + 0,60X_1X_3X_4 - 0,42X_2X_3X_4 - 0,62X_1X_2X_3X_4.$$

Из уравнения следует, что коэффициенты при X_1 и X_4 положительны, т.е. линейное воздействие ионов NH_4^+ и Cl^- способствует увеличению количества сорбированной жидкости, по истечении 48 ч оно превышает 15%; а коэффициенты при X_2 и X_3 - отрицательны, что свидетельствует о торможении

анионами CO_3^{2-} и SO_4^{2-} процесса диффузии жидкости в покрытие.

Влияние катиона NH_4^+ легко подавляется при участии анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} , которые сохраняют свою блокирующую способность (коэффициенты при X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 отрицательны). Активность ионов Cl^- (здесь активность трактуется как сравнение, а не как термодинамический параметр раствора, введенный Льюисом [3]) сохраняется и в присутствии ионов NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (коэффициенты при X_1X_4 , X_2X_4 , X_3X_4 имеют положительные значения).

Коэффициент при $X_1X_2X_3$ отсутствует, как статистически незначимый. Проникающую способность ионы Cl^- сохраняют и в случае воздействия с ионами NH_4^+ и CO_3^{2-} , а также с ионами NH_4^+ и SO_4^{2-} , о чем свидетельствуют положительные значения коэффициентов при $X_1X_2X_4$ и $X_1X_3X_4$. Активность иона Cl^- ослаблена при наличии анионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , а также ионов NH_4^+ , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} (коэффициенты при $X_2X_3X_4$ и $X_1X_2X_3X_4$ отрицательны), пленка эмали проявляет гидрофобные свойства: процент поглощенной воды при этом ниже по сравнению с контрольным опытом и равен 3,2 и 2,4.

Зависимость массы сорбируемой жидкости в покрытии от размера (r_D) ионной атмосферы имеет тенденцию роста: если при $r_D = 5,7 \text{ \AA}$ водопоглощение (C) составляет 3,4%, то при дебаевском радиусе, равном $6,5 \text{ \AA}$, величина $C = 4,8\%$. Однако при увеличении r_D до $9,9 \text{ \AA}$ отмечается некоторое снижение массы диффундирующей жидкости ($C = 3,9\%$), при дальнейшем увеличении r_D наблюдаются следующие значения количества переносимой в покрытие жидкости: при $r_D = 11,7 \text{ \AA}$ $C = 4,7\%$ и $r_D = 18,4 \text{ \AA}$ $C = 5,6\%$.

Прослеживается положительная связь между радиусом r_D и количеством диффундирующей жидкости C (коэффициент корреляции $r_{xy} = 0,78$).

Литература

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. - М.: Химия, 1987. - 224 с.
2. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. - М.: Химия, 1974. - 272 с.
3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Изд. 3-е, испр. - М.: Химия, 1976. - 488 с.

4. Спиридонов А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов. - М.: Машиностроение, 1981. - 184 с.

2-аминозамещенные пиримидин-4(3H)-оны и 1,2,4-триазин-5(4H)-оны как потенциальные биологически активные соединения

Сим О.Г., Новиков М.С., Озеров А.А.

Кафедра фармацевтической и токсикологической химии Волгоградского государственного медицинского университета

С целью поиска новых биологически активных веществ в ряду гетероциклических соединений нами был осуществлен синтез 2-аминопроизводных пиримидин-4(3H)-она и 1,2,4-триазин-5(4H)-она. Синтез 5-замещенных 6-метилицитозинон и 6-азацитозинон, замещенных по экзоциклическому атому азоту был проведен путем аминолита соответствующих производных 6-метил-2-(этилтио)-4(3H)-пиримидинона и 3-(этилтио)-1,2,4-триазин-5(4H)-она. Важным фактором, лимитирующим скорость реакции аминолита, является основность амина, выраженной через pK_a сопряженной ему кислоты. Нами было показано, что реакция с высокоосновными аминами, имеющими pK_a сопряженной кислоты 10 и выше, протекает уже при кипячении исходного этилтиопроизводного в избытке соответствующего амина за 5-10 ч. С понижением основности амина, а также при переходе от первичных аминов ко вторичным, скорость реакции аминолита существенно снижается, поэтому полная конверсия исходного этилтиопроизводного требует увеличения времени реакции до 16 ч. Положительно влияет на протекание реакции в данном случае применение в качестве соразтворителя 2-этоксигэтанола, обладающего высокой диэлектрической проницаемостью.

При проведении реакции аминолита 2-(этилтио)урацилов низкоосновными ароматическими аминами (анилин, метоксианилины и др.) при кипячении в течение многих часов с избытком амина выделить целевые продукты не удалось. Это явление обусловлено низкой основностью и реакционной способностью соответствующих аминов. Проведение данной реакции в присутствии соразтворителя также не дало положительных результатов. В связи с указанными трудностями, для синтеза производных 2-(ариламино)-4(3H)-пиримидинона нами была применена двустадийная схема синтеза. На первой стадии исходное этилтиопроизводное было превращено в этилсульфонильное производное путем окисления раствором пероксида водорода в водной уксусной кислоте. В полученном таким образом соединении присутствует этилсульфонильная группа, легче замещающаяся амином в силу невысокой прочности её связи с гетероциклическим ядром, обусловленной электронными эффектами. На второй стадии синтеза полученное производное 2-(этилсульфонил)-4(3H)-пиримидинона было подвергнуто аминолиту соответствующим ароматическим амином.

Индивидуальность 40 новых производных, не описанных ранее в литературе, была установлена методом тонкослойной хроматографии. Структура синтезированных веществ была подтверждена методом ЯМР- H^1 спектроскопии и масс-спектрометрией.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами был разработан процесс аминирования 2-(этилтио)производных пиримидин-4(3H)-она и 1,2,4-триазин-5(4H)-она, приводящий к новым 2-аминопроизводным с прогнозируемой антибактериальной активностью.

Рентгенографическое исследование сплавов тербий-магний с р-элементами III-группы

Стручева Н.Е., Новоженев В.А.

Алтайский государственный университет

Исследование сплавов редкоземельных металлов с Зр-металлами является очень актуальной задачей, вследствие их очень интересных физических и физико-химических характеристик. Диаграммы состояния бинарных систем тербия с Зр-металлами изучены достаточно хорошо [1-3].

Из тройных диаграмм состояния наиболее полно изучены на предмет фазового состава системы РЗМ-Mg-Al (РЗМ=Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy) [4-10]. Во всех тройных системах с алюминием установлено образование тернарных соединений со структурным типом $MgZn_2$. Из тройных систем РЗМ-Mg-Ga в литературе имеются сведения только о системах с лантаном, церием, празеодимом и неодимом [11]. Для этих систем характерно образование тройных соединений $Mg_{15}Ga_{35}Ce_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}La_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}Pr_{50}$, $Mg_{15}Ga_{35}Nd_{50}$, однако структурный тип этих соединений не установлен. Данных о тройных системах РЗМ-Mg-In в литературе нет.

В настоящей работе проводилось рентгенографическое исследование сплавов тербий-магний с р-элементами III-группы в тройных системах. Из тройных диаграмм состояния в настоящее время есть сведения только о диаграмме Tb-Mg-Al [10].

Для исследования фазовых равновесий были синтезированы образцы сплавов с различным соотношением компонентов при 743 -1013 К в вакуумированных кварцевых ампулах. Для достижения равновесия образцы сплавов подвергали гомогенизирующему отжигу при 673 К в течение 200-350 часов с последующей закалкой в холодной воде. Вследствие испарения магния (потери составили 1-3 масс.%) проводили корректировку исходного состава и впоследствии образцы сплавов получали с учетом потерь.

Исследование образцов проводили методом рентгенофазового анализа проводили до и после отжига на установке ДРОН-2,0 с кобальтовым K_{α} -излучением.

В тройной системе Tb-Mg-Al при отжиге в течение 240 - 350 ч для сплавов, прилегающих к алюминиевому углу диаграммы состояния, по данным РФА, образуются два тройных соединения. Соединение $(Tb_{0,67}Mg_{0,33})Al_3$ (структурный тип $VaPb_3$,