

Был сделан выбор в пользу градиентного режима, так как только он позволяет разделять сложные смеси при этом уменьшать общее время процесса, а фосфатный буфер распространенный элюент для хроматографирования флавоноидов [4–6].

Таблица 2. Результаты хроматографирования стандартных образцов.

	Галловая кислота			Рутин			Лютеолин			Апигенин		
	$t_R$	As	N	$t_R$	As	N	$t_R$	As	N	$t_R$	As	N
	7,9	0,87	18421	14,04	0,97	7260	18,37	1,57	55040	19,99	0,94	66127
Rs	11,51			8,666			3,192					

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод о том, что все соединения разделены, и разрешения между пиками удовлетворительны.

В предложенных условиях мы провели анализы извлечения суммы фенольных соединений люцерны. На хроматограмме извлечения обнаружено 21 пик, из которых нам удалось идентифицировать 3 это рутин ( $t_R=14,02$ ,  $\omega=1,35\%$ ), апигенин ( $t_R=20,08$ ;  $\omega=4,97\%$ ) и лютеолин ( $t_R=18,51$ ;  $\omega=20,28\%$ ). Галловая кислота в извлечении не обнаружена. Расчет содержания проводили методом простой нормировки на программном обеспечении Chromeleon 6,80.

#### Список литературы:

1. Корулькин Д.Ю., Абилов Ж.А., Муzychкина Р.А., Толстиков Р.А. Природные флавоноиды. Новосибирск: ГЕО, 2007. – 232 с.
2. Кабиев О., Балмуханов С.Б. Природные фенолы – перспективный класс противоопухолевых и радиопотенцирующих соединений. М.: Медицина, 1975. – 188 с.
3. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. М.: Медицина, 1988. – 247 с.
4. Бендыршев А.А., Пашкова Е.Б., Пирогов А.В., Шпигун О.А. // Вестник Московского университета. Серия 2, химия. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 315–324.
5. N.F. Santagati // Journal of Chromatographic Science. – 2008. – V. 46. – P. 150–156.
6. Дмитриенко С.Г., Степанова А.В., Кудринская В.А., Апяри В.В. // Вестник Московского университета. Серия 2, химия. – 2012. – Т. 53. – № 6. – С. 369–373.

## СИНТЕЗ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

*П.С. Постников, к.х.н., инж. исследователь,*

*П.В. Петунин, студент гр. 4ГМ31,*

*О.А. Гусельникова, студент гр. 4ГМ31,*

*Б.М. Прохоренко, студент гр. 4Д21*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30,*

*тел. (3822)-563-861*

*E-mail: petuninpavel@tpu.ru*

Несмотря на успехи в создании новых конструкционных материалов, изготовление деталей машин является трудоемким процессом. Различают несколько

основных методов: отливка, методом удаления материала, штампование, прокат. Все они отличаются высокой трудоемкостью при изготовлении штучных деталей и характеризуются высокой добавочной стоимостью и низкой рентабельностью.

В случае штучного производства наиболее целесообразно применять аддитивные технологии, то есть технологии послойного создания готового изделия без образования отходов и необходимости создания литейных форм и другого вспомогательного оборудования.

Однако в настоящее время развитие аддитивных технологий, в частности 3d-печати, сдерживается прочностными характеристиками получаемых изделий [1]. Причиной низких характеристик является низкая межслоевая адгезия, а значит и низкая прочность [2]. В связи с этим, использование 3D-печати в настоящее время ограничивается лишь задачами быстрого прототипирования, то есть созданием нерабочих деталей с последующим изготовлением литейных или прессовальных форм.

Другим ограничением метода являются низкие прочностные характеристики самих материалов, применяемых при печати (ABS, PLA и т.д.), что еще более ограничивает применение аддитивных технологий [3].

Данные ограничения можно снять при использовании композитных материалов, обеспечивающих хорошие прочностные характеристики, а связанная трехмерная структура обеспечивает межслоевую адгезию, а значит и прочность детали. Важным преимуществом композитов на основе полимерных материалов является низкий удельный вес, а значит, обеспечивает заменяемость деталей, имеющих жесткое ограничение по массе.

Наиболее распространенными материалами для наполнения являются углениль, стеклониль и нанотрубки. Все они при высоких прочностных характеристиках имеют низкую адгезию к полимерам, что препятствует образованию жесткого трехмерного каркаса.

Добиться увеличения адгезии возможно при проведении модификации поверхности, приводящей к увеличению сродства наполнителя и полимерного материала. Хотя модификация поверхностей волокон и нанотрубок в значительной мере влияет на улучшение механических свойства высокоэффективных полимерных композитов, контроль свойств поверхностей раздела фаз между поверхностью волокон или нанотрубок и полимерной матрицы остается основной проблемной задачей в получении структурированных композитов [4].

Первоначально методы активации поверхности угле- и стекловолокон включают в себя «мокрые», «сухие» (обработка плазмой, термообработка и высокоактивная облучение) и мультиразмерные (с использованием наноразмерных объектов) [5]. «Мокрые» методы модификации подразумевают под собой использование различных аппретов (крахмал, клей, синтетические смолы и др.) [6], химической модификации с использованием концентрированных кислот (с последующей вторичной модификацией активными функциональными группами) и других высокоактивных агентов [7], а так же электрохимическую модификацию (анодное окисление с использованием различных электролитов, катодное осаждение) [8]. Изначально «мокрые» методы обладают рядом преимуществ, такими как повышенная селективность, простота аппаратного оформления и широкий спектр варьирования параметров модификации [9, 10].

Методы модификации нанотрубок формально можно подразделить на нековалентные и ковалентные. Под нековалентными методами чаще всего подразумевают  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия с поляидерными молекулами, ионные

взаимодействия и аффинные взаимодействия с биомолекулами [11]. Однако ковалентные связи между поверхностью нанотрубок и органических молекул обеспечивают большую прочность получаемых материалов. Для обеспечения ковалентного связывания используют первоначальную активацию поверхности «мокрыми» методами и с дальнейшей обработкой активными молекулами либо используют электрохимические методы [12, 13].

Для обеспечения прочной адгезионной связи между волокном и полимерной матрицей было предложено ковалентно прививать органические молекулы сходные по строению с матрицей. Так как изначально сами волокна являются химически инертными, для первичной функционализации необходимо их активировать, чтобы внести на поверхность карбоксильные и гидроксильные группы.

В случае модификации углеродного волокна (CF) нами были апробированы химический метод окисления с использованием концентрированных неорганических кислот и метод анодного окисления в присутствии электролитов (схема 1). В результате окислительной обработки нами были получены углеродные волокна с гидроксильными и карбоксильными группами на поверхности. Количество активных функциональных групп определялось сорбцией метиленового синего (индекс сорбции метиленового голубого 2,6 ммоль/г).

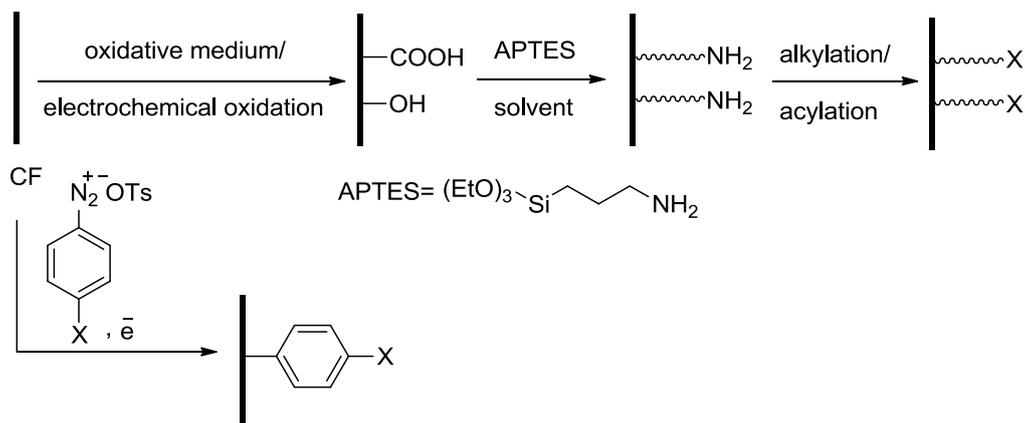


Схема 1. Схема модификации углеродных волокон для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Следующим этапом модификации являлась вторичная ковалентная функционализация поверхности углеродного волокна с помощью (3-аминопропил)триэтоксисилана. Карбоксильные и гидроксильные группы являются связующими линкерами между поверхностью волокна и целевого модификатора. Стоит отметить, что после обработки APTES углеродные волокна показали увеличение адгезионных свойств к полиамиду на 10%. На следующей стадии может осуществляться алкилирование или ацилирование аминогрупп на поверхности волокон с целью обеспечения большей адгезии к требуемой матрице.

Однако стоит отметить, что окислительные процессы оказывают деструктивное влияние на поверхность волокон, поэтому альтернативным методом является электрохимическая модификация с использованием арендиазоний тозилатов. Преимуществом данного метода является широкий выбор различных функциональных групп, способных обеспечивать адгезию с матрицами разной природы.

Для активации поверхности стекловолокна (GF) нами были использованы химический метод протравливания поверхности с помощью плавиковой кислоты и

термическая обработка стекловолокна с целью получения гидроксильных групп на поверхности (схема 2). На следующей стадии так же была проведена обработка АРТЕS для ковалентной пришивки пропиламина. После осуществления данного процесса адгезия волокна к полиамиду значительно возросла. Аналогично углеволокну такая поверхность может быть подвержена алкилированию или ацилированию для увеличения сродства между полимерной матрицей и стекловолокном, что позволит получить высокопрочные композитные материалы.

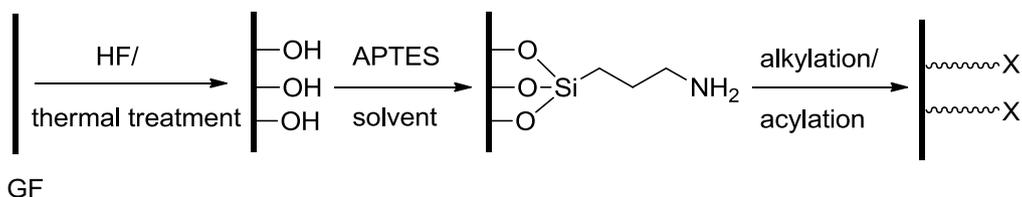


Схема 2. Схема модификации стекловолокон для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Для модификации углеродных нанотрубок (CNTs) нами был выбран наименее деструктивных метод их обработки с использованием арендиазоний тозилатов (Схема 3). Использование ароматических диазониевых солей позволяет проводить модификацию быстро, в наиболее мягких условиях, а так же прививать широкий спектр функциональных групп, позволяющих легко осуществлять последующую функционализацию поверхности. После осуществления описанной модификации адгезия нанотрубок к полимерной матрице значительно возросла.

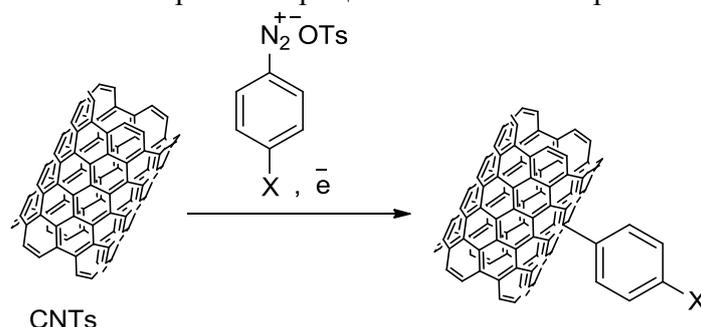


Схема 3. Схема модификации углеродных нанотрубок для увеличения адгезии к полимерной матрице.

Таким образом, нами были разработаны методы поверхностной модификации углеволокон, стекловолокон и углеродных нанотрубок для увеличения адгезии к полимерной матрице для создания конструкционных материалов с повышенными прочностными характеристиками. Предложенные подходы могут использоваться в аддитивном методе производства деталей, что позволит решить задачу штучного и мелкосерийного производства деталей, имеющих повышенные механические требования и имеющие сложную структуру.

### Список литературы:

1. Leigh S.J., Bradley R. J., Purssell Ch. P., Billson D. R., Hutchins D. A., A Simple, Low-Cost Conductive Composite Material for 3D Printing of Electronic Sensors // PLoS ONE. – 2012. – №7. – 11. – P. 365.

2. Chua C.K., Leong K.F., Lim CS in Rapid Prototyping: Principles and Applications 3rd Edition, World Scientific, 2010.
3. <http://www.rec3d.ru/products/filament/>.
4. Mallick PK. Fiber reinforced composites: material, manufacturing and design. 3rd ed. New York: CRC Press; 2008.
5. Sharma M., Gao Sh., Mäder E., Sharma H., Wei L. Y., Bijwe Ya., Carbon fiber surfaces and composite interphases // Advanced Materials Research. – 2014. – № 102. – P. 35–50.
6. Dai Z., Zhang B., Shi F., Li M., Zhang Z., Gu Y. Chemical interaction between carbon fibers and surface sizing // J. App. Polym. Sci. – 2012. – № 124 – P. 2127–2132.
7. Shim J.W., Park S.J., Ryu S.K., Effect of modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers // Carbon. – 2001. – № 39. – P. 1635–1642.
8. Ma Y.J., Wang J.L., Cai X.P., The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment // Int. J. Electrochem. Sci. – 2013. – № 8. – P. 2806–2815.
9. Pittman C.U., Jiang W., Yue Z.R., Gardner S., Wang L., Toghiani H., Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers // Carbon. – 1999. – № 37. – P. 1797–1807.
10. Cao H, Huang Y., Zhang Z., Sun J., Uniform modification of carbon fibers surface in 3-D fabrics using intermittent electrochemical treatment // Compos. Sci. Technol. – 2005. – № 65. – P. 1655–1662.
11. Surface Modification of Nanotube Fillers, First Edition. Edited by Vikas Mittal. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2011 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2011. – P. 1–23.
12. Geng H.Z., Rosen R., Zheng B., Shimoda H., Fleming L., Liu J., Zhou O. Fabrication and Properties of Composites of Poly(ethylene oxide) and Functionalized Carbon Nanotubes // Adv. Mater. – 2002. – № 14. – P. 1387–1390.
13. Xu P., Cui D., Pan B., Gao F., He R., Li Q., Huang T., Bao C., Yang H., A facile strategy for covalent binding of nanoparticles onto carbon nanotubes // Appl. Surf. Sci. – 2008. – № 254 – P. 5236–5240.

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ КАРБАЗОЛА И ФЛУОРЕНА

*А.С. Лекерова, студент*

*В.Д. Филимонов, д.х.н., профессор*

*Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30*

*E-mail: lekerova.aydana@gmail.com*

Производные карбазола и флуорена, благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая термическая и химическая стабильность, высокий квантовый выход люминесценции, голубое свечение при использовании в органических светодиодах, являются одними из интереснейших представителей класса проводящих материалов [1]. Поэтому получение новых карбазол- и