

Синтез и свойства пальмитата олигогексаметиленгуанидина для модифицирования органорастворимых эпоксидных составов

© И.Н. Сенчихин¹, А.В. Матвеев², Е.С. Жаворонок²,
О.Я. Урюпина¹, В.И. Ролдугин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Москва, 119071, Россия

²Московский технологический университет (МИТХТ им. М.В. Ломоносова),
Москва, 119571, Россия

Синтезированы и охарактеризованы пальмитаты олигогексаметиленгуанидина. Установлена их более выраженная по сравнению с гидрохлоридами растворимость в эпоксидных олигомерах — глицидиловых эфирах дифенилолпропана Epikote 828 и олигооксипропиленполиола Лапроксиде 703, вследствие чего между исходными веществами и пальмитатом олигогексаметиленгуанидина происходит химическое взаимодействие, приводящее к образованию аддуктов эпоксидных олигомеров с олигогексаметиленгуанидином, полностью совместимых с исходными олигомерами. Рекомендуется использовать олигогексаметиленгуанидин для эпоксидных составов с алифатическими отвердителями, для которых не предъявляются жесткие требования по высокой температуре стеклования. Температура начала химического взаимодействия эпоксидных олигомеров с солями олигогексаметиленгуанидина и пальмитиновой кислоты намного выше температуры начала реакции эпоксидных олигомеров с алифатическими аминными отвердителями. Это позволяет вводить олигогексаметиленгуанидин в эпоксиаминные составы путем предварительного отдельного получения аддуктов с эпоксидными олигомерами, которые могут использоваться в качестве модифицирующей биоцидной добавки обычных рецептур (с поправкой на стехиометрическое содержание отвердителя).

Ключевые слова: эпоксидный олигомер, диамин, олигогексаметиленгуанидин, пальмитат, растворимость, отверждение, бактерицидные покрытия, машиностроение

Введение. Олигогексаметиленгуанидины (ОГМГ) — полимерные биоциды широкого спектра действия, подавляющие развитие различных бактерий и грибков, а также препятствующие образованию биопленок [1, 2]. Как правило, они используются в виде хорошо растворимых в воде солей, например гидрохлоридов [1, 3]. Гидрохлориды ОГМГ применяют в качестве биоцидной добавки в водоразбавляемые материалы, в частности в дезинфекционные [4] и лакокрасочные [5]. Кроме того, применение ОГМГ может быть перспективным и в органоразбавляемых полимерных системах (например эпоксидных) для получения покрытий и адгезивов на различных металлических подложках, в том числе для эксплуатации в условиях повышенной влажности. Также ОГМГ может представлять интерес в качестве модификатора матриц для полимерных композитов различного назначения

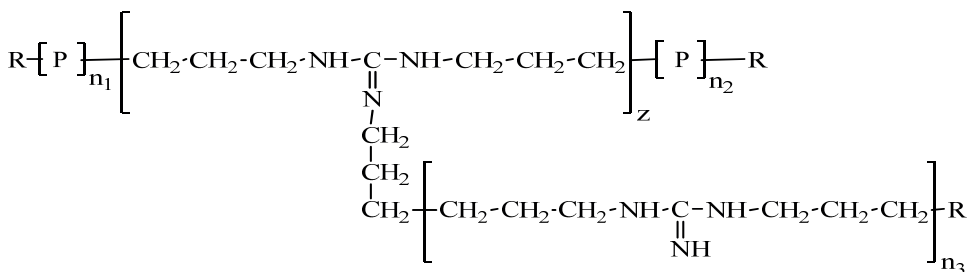
[6–15]. Однако низкая растворимость гидрофильных солей ОГМГ в сравнительно гидрофобных средах препятствует получению таких материалов.

В работе [16] показано, что гидрохлорид ОГМГ плохо растворим в эпоксидных олигомерах (ЭО) и олигооксипропилендиаминах, но может быть введен в эпоксиаминные системы в виде этанольного раствора. При этом возможно химическое взаимодействие ОГМГ с ЭО, что должно обеспечить закрепление фрагментов ОГМГ в итоговой сетке. Однако применение летучих пожароопасных органических растворителей нежелательно, поскольку представляет опасность как с технологической точки зрения, так и для окружающей среды и здоровья человека. Улучшение растворимости ОГМГ в эпоксиаминных системах за счет получения их более гидрофобных солей является актуальной материаловедческой задачей. В связи с этим цель настоящей работы — синтез пальмитата ОГМГ для последующей модификации ими эпоксиаминных систем, предназначенных для получения покрытий, в том числе в машиностроении.

Экспериментальная часть. В качестве основных объектов исследования использовали:

- диановый ЭО Epikote 828 (Hexion) со среднечисленной молекулярной массой $\bar{M}_n = 376$ и средней функциональностью по эпоксидным группам $f_{эп} = 1,99$;
- алифатический ЭО — полиглицидиловый эфир олигооксипропилентриола Лапроксид 703 (Макромер) с $\bar{M}_n = 742$ и $f_{эп} = 2,43$ (характеристики определены по ЯМР-методике, приведенной в работе [17]), а также олигооксипропилендиамин Jeffamine D-230 (Huntsman Corp.) с $\bar{M}_n = 230$ и $f_{-NH-} = 3,99$. Синтез пальмитата ОГМГ проводили из гидрохлорида ОГМГ (Фарма-Покров) с $\bar{M}_n = 951$ и средним числом разветвлений на молекулу $z = 0,47$ экв/моль (характеристики определены с помощью метода ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) [18]).

Структурная формула ОГМГ имеет следующий вид:



где $R \equiv -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{NH} \cdot \text{HA}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$

HA \equiv HCl (гидрохлорид), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (пальмитат);

$R \equiv -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$

Первая стадия синтеза — получение ОГМГ-основания — заключалась в следующем: к раствору гидрохлорида ОГМГ в абсолютном этиловом спирте при перемешивании на магнитной мешалке добавляли раствор этилата натрия (полученный растворением металлического натрия в абсолютном этаноле). Образовавшуюся суспензию перемешивали в течение 1 ч, затем фильтровали и промывали осадок на фильтре абсолютным этанолом. Из полученного фильтрата на вакуумном роторном испарителе удаляли растворитель. Выход ОГМГ-основания составил 79,5 % (мас.). На второй стадии синтеза смешивали растворы в абсолютном этаноле ОГМГ-основания и пальмитиновой кислоты, после чего растворитель удаляли на вакуумном роторном испарителе, затем продукт высушивали в эксикаторе над щелочью в течение 24 ч. Реагенты выбирали в стехиометрическом соотношении фрагмент гуанидина: остаток кислоты = 1 : 0,5 (основная соль) или 1 : 1 (эквиволярная соль).

Растворимость и процесс образования аддуктов ОГМГ — ЭО контролировали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Термограммы ДСК получали с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC Q-100 (TA Instruments, США) в диапазоне температур $-85 \dots +200$ °C в атмосфере аргона при скорости нагрева $w^+ = 10$ К/мин. При подготовке образца для исследования взаимодействия ЭО или аминного отвердителя с солями ОГМГ компоненты предварительно не смешивали, а последовательно (сначала ЭО или амин, а затем — пальмитат ОГМГ) помещали в герметичный алюминиевый тигель и проводили эксперимент. Термогравиметрические (ТГА) исследования проводили на приборе TGA Q500 (TA Instruments, США) в атмосфере аргона при $w^+ = 10$ К/мин. Обработку экспериментальных данных ТГА и ДСК выполняли с помощью пакета программ TA Universal Analysis 2000 (V4.5A).

Инфракрасные (ИК) спектры получали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) с использованием кристалла ZnSe на спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США) с разрешением 4 см^{-1} и усреднением 64 сканирований в диапазоне волновых чисел $550 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$. Для приготовления образца порошок соли ОГМГ помещали на поверхность кристалла ZnSe так, чтобы его поверхность была полностью закрыта, и прижимали стандартным прессом.

Результаты и их обсуждение. В результате синтеза были получены основной и эквимольный пальмитаты ОГМГ. ИК-НПВО-спектры этих продуктов приведены на рис. 1. Отнесение полос поглощения в спектрах проводили по методике работы [19]. В спектрах синтезированных пальмитатов ОГМГ появляются новые полосы поглощения в области $1540\text{...}1530\text{ см}^{-1}$, которые, очевидно, связаны с асимметричными и симметричными валентными колебаниями ионизированной карбоксильной группы. Одновременно уменьшается интенсивность полосы при 1600 см^{-1} , определяющей валентные колебания группы $-\text{NH}-$ в солях аммония. При этом на кривых 2 и 3 практически полностью исчезают валентные колебания группы $-\text{NH}-$ в области $3250\text{...}3150\text{ см}^{-1}$, а увеличение полос валентных колебаний группы CH в области $2800\text{...}2700\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о появлении в образце длинного углеводородного радикала. Для исходного гидрохлорида ОГМГ (кривая 1) можно выделить интенсивную полосу при 1600 см^{-1} , которая, очевидно, характеризует деформационные колебания группы $-\text{NH}-$. Ее высокая интенсивность свидетельствует о наличии солевой формы $\text{R}-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$. Кроме того, проявляется сложная полоса поглощения в области $3250\text{...}3150\text{ см}^{-1}$, которая характеризует валентные колебания групп $\text{N}-\text{H}$ в ионе RNH_3^+ . В то же время полосы в областях $2700\text{...}2500$, $2200\text{...}1800$ и $2500\text{...}2300\text{ см}^{-1}$, характеризующие колебания групп $-\text{NH}_2$, $=\text{N}^+\text{H}-$ и $-\text{C}=\text{N}^+\text{H}-$, соответственно, отсутствуют. Другими словами, пальмитаты ОГМГ образуются только с участием первичных аминогрупп.

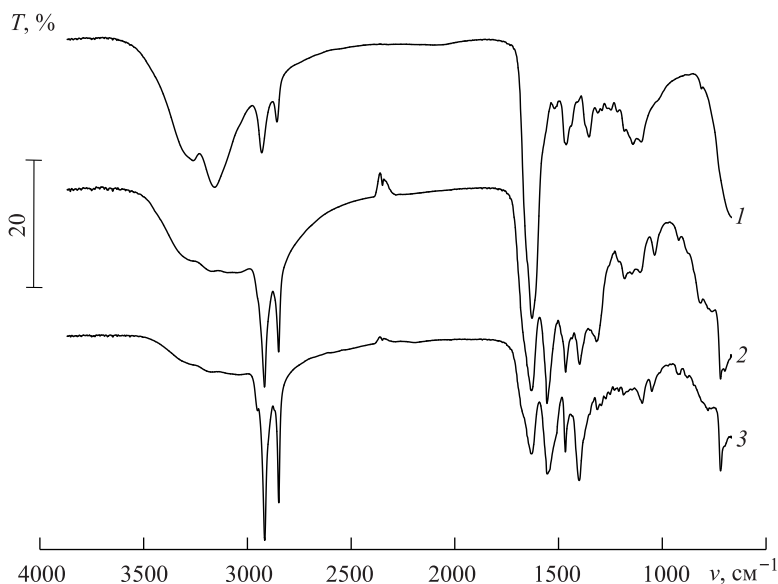


Рис. 1. ИК-НПВО-спектры солей ОГМГ:

1 — гидрохлорид, 2, 3 — основной и эквимольный пальмитаты

Следует отметить, что для эквимольярной соли (см. рис. 1, кривая 3) интенсивность этой полосы выше, чем для основной (кривая 2), что связано с увеличением доли жирной кислоты в образце. При большем содержании жирной кислоты полоса, определяющая валентные колебания ионизированных $-\text{COO}^-$ (в области $1540 \dots 1300 \text{ см}^{-1}$), расширяется. Это свидетельствует о некоторой энергетической неоднородности связи $-\text{COO}^-$ в данном соединении. Следует отметить, что в случае эквимольярной соли ОГМГ на полосе 1600 см^{-1} появляется дополнительное поглощение при 1640 см^{-1} . Согласно работе [19], это «плечо» может быть связано с образованием небольшого количества амидных групп при синтезе жирнокислотных солей.

Синтезированные пальмитаты ОГМГ представляют собой светложелтые стекловидные вещества. Несмотря на длительную сушку (в течение суток), в них, судя по результатам ТГА-анализа (рис. 2), содержится $6 \dots 8 \%$ (мас.) летучих веществ (преимущественно этанола).

Выраженная деструкция синтезированных пальмитатов ОГМГ, сопровождающаяся значительной потерей массы, начинается при температурах $\geq 220 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, их переработку можно проводить при температурах, по крайней мере, до $180 \text{ }^\circ\text{C}$.

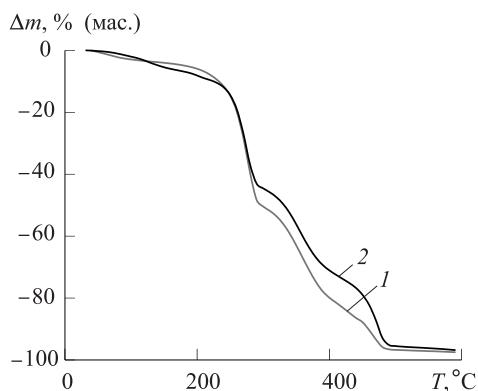


Рис. 2. Термогравиметрические кривые синтезированных солей ОГМГ:
1, 2 — основной и эквимольярный пальмитаты

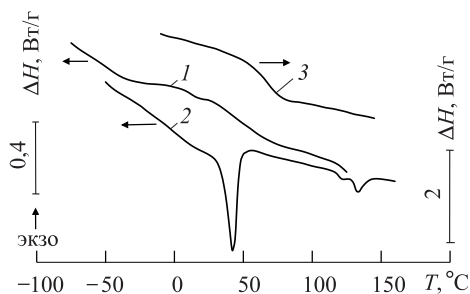


Рис. 3. Термограммы ДСК, полученные при втором сканировании синтезированных солей ОГМГ:
1, 2 — основной и эквимольярный пальмитаты; 3 — исходный гидрохлорид ОГМГ

В соответствии с ДСК-термограммой (рис. 3) степень замещения гидрохлорида на остаток пальмитиновой кислоты влияет на фазовое состояние соли ОГМГ. На термограмме эквимольярного пальмитата фиксируется сравнительно узкий эндотермический пик с минимумом при $42,8 \text{ }^\circ\text{C}$.

Вероятно, он связан с плавлением кристаллитов, образованных длинными углеводородными цепями пальмитиновой кислоты. Конечно, нельзя полностью исключить того, что кислота при этом находится в свободном состоянии и не образует соли с ОГМГ. Однако температура плавления свободной пальмитиновой кислоты (62,9 °С) заметно выше температуры плавления кристаллической фазы в синтезированном пальмитате ОГМГ (42,8 °С). С учетом этого обстоятельства в соответствии с приведенными выше результатами ИК-НПВО-спектроскопии можно предположить, что в состав кристаллитов входят цепи связанных ОГМГ пальмитиновой кислоты, которые в эквимольной соли имеются в достаточном количестве.

Принципиальным вопросом является способность синтезированных пальмитатов ОГМГ химически взаимодействовать с ЭО. Исследования методом ДСК (рис. 4) показали, что даже без предварительного растворения пальмитата ОГМГ в диановом или алифатическом ЭО (на кривых 1, 3, 5 и 7 видны характерные переходы стеклования в области температур 20...70 °С) между ЭО и ОГМГ происходит химическое взаимодействие, которое выражается в появлении заметного экзотермического пика на термограммах. Температура начала реакции составляет примерно 130 °С, что заметно выше температуры начала реакции между используемыми ЭО и аминными отвердителями (около 50 °С) [20]. Таким образом, при совместном отверждении тройных систем ЭО — ОГМГ — низкотемпературный аминный отвердитель включение фрагментов ОГМГ в общую сетку маловероятно. Избежать этого можно путем предварительной реакции ОГМГ с ЭО с последующим отверждением полученной системы аминным отвердителем, с учетом оставшихся непрореагировавших эпоксидных групп в системе ЭО — ОГМГ. В то же время между аминным отвердителем Jeffamine D-230 и ОГМГ реакция, по-видимому, не протекает, что выражается в отсутствии каких-либо тепловых эффектов в исследуемой области температур (см. рис. 4).

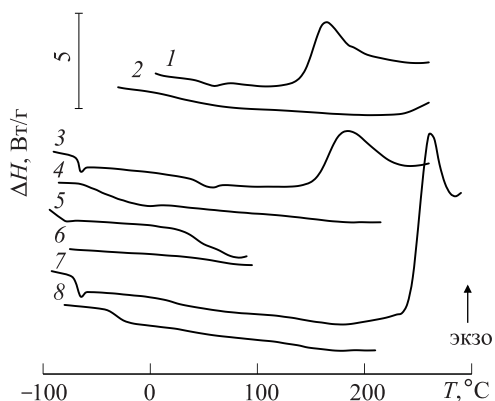
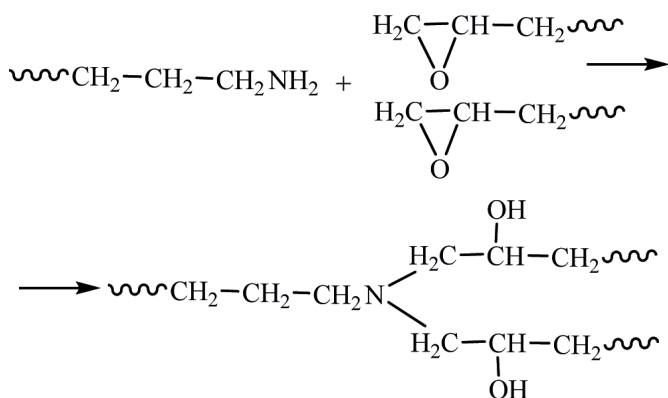


Рис. 4. Типичные термограммы ДСК смесей основного пальмитата ОГМГ с ЭО Епикоте 828 (1, 2), алифатическим ЭО Лапроксидом 703 (3, 4) и аминным отвердителем Jeffamine D-230 (5, 6) (для сравнения приведены термограммы смесей исходного гидрохлорида ОГМГ с Лапроксидом 703 (7, 8)):

1, 3, 5, 7 — первые сканирования образцов по температуре; 2, 4, 6, 8 — вторые

Следует отметить, что в смесях исходного гидрохлорида ОГМГ с ЭО при тех же условиях химические процессы начинаются при температурах, превышающих 230 °С, что находится на пределе термостабильности компонентов и может быть связано с их деструкцией. Полученные данные косвенно указывают на лучшую растворимость пальмитата ОГМГ в ЭО по сравнению с гидрохлоридом, чем, видимо, и обусловлено химическое взаимодействие.

Химическая реакция между ЭО и ОГМГ, вероятно, протекает с участием эпоксидных групп ЭО и первичных аминогрупп ОГМГ, которые содержатся в концевых фрагментах $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$, по известной схеме:



В результате этой реакции образуются аддукты ЭО и ОГМГ, причем, судя по единственной температуре стеклования продуктов взаимодействия (см. рис. 4, кривые 2, 4, 6, 8), полученные системы являются гомогенными. Температура стеклования аддуктов выше, чем исходных ЭО: примерно 35 °С против -18 °С (Epikote 828) и примерно -40 °С против $-71,2$ °С (Лапроксида 703). Это, очевидно, обусловлено повышением молекулярной массы вследствие химических процессов. Отсутствие дальнейших химических превращений в этих аддуктах, фиксируемое при их повторном исследовании методом ДСК (см. рис. 4, кривые 2, 4, 6, 8), позволяет рассматривать их как химически стабильные модифицирующие добавки для эпоксидных композиций широкого применения.

Заключение. ОГМГ следует использовать для эпоксидных составов с алифатическими отвердителями, для которых не предъявляются жесткие требования по высокой температуре стеклования. Однако, учитывая, что температура начала химического взаимодействия ЭО с солями ОГМГ и пальмитиновой кислоты намного выше температуры начала реакции ЭО с алифатическими аминными отвердителями, необходимо рекомендовать введение ОГМГ в эпоксидные

составы путем предварительного отдельного получения аддуктов с ЭО, которые могут выступать в качестве модифицирующей добавки обычных рецептур (с поправкой на стехиометрическое содержание отвердителя).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-38-70052 мол_а_мос).

Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования физическими методами исследования Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Воинцева И.И., Гембицкий П.А. *Полигуанидины — дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы*. Москва, ЛКМ-пресс, 2009, 303 с.
- [2] Кедик С.А. Новые разветвленные полимеры на основе производных гуанидина. *Минеральные и питьевые воды*, 2012–2013, № 2, с. 80.
- [3] Кедик С.А., Шаталов Д.О., Бексаев С.Г., Седишев И.П., Жаворонок Е.С., Суслов В.В., Панов А.В. Разработка и валидация метода контроля мономерной примеси гидрохлорида гуанидина в фармацевтической субстанции «разветвленный гидрохлорид олигогексаметиленгуанидина». *Вестник МИТХТ*, 2014, т. 9, с. 32.
- [4] Шаталов Д.О., Кедик С.А., Панов А.В., Седишев И.П., Суслов В.В., Котова Ю.А., Александрова Д.В., Иванов И.С. Разработка и валидация метода контроля «разветвленного олигогексаметиленгуанидин гидрохлорида» в глазных каплях на его основе. *Бутлеровские сообщения*, 2014, т. 38, с. 53.
- [5] Воинцева И.И., Казеннов И.В., Скороходова О.Н., Валецкий П.М., Цейтлин Г.М. *Эпоксидная композиция для биоцидных покрытий*. Патент РФ № 2190648, заяв. 15.10.2001, опублик. 10.10.2002.
- [6] Хозин В.Г. *Усиление эпоксидных полимеров*. Казань, ПИК «Дом печати», 2004, 446 с.
- [7] Pascault J.-P., Williams R.J.J., ed. *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*. Weinheim, Wiley-VCH, 2010, 390 p.
- [8] Petrie E.M. *Epoxy Adhesive Formulations*. New York, McGraw-Hill, 2006, 530 p.
- [9] McKenna G.B. Chapter 7. Physical Aging in Glasses and Composites. In: *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoeppner, eds. Springer-Verlag, 2012, pp. 237–309.
- [10] Kong E.S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites. *Advances in Polymer Science*, vol. 80. Berlin, Springer-Verlag, 1986, pp. 125–171.
- [11] Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites *J. of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, p. 1695.
- [12] Wisanrakkit G., Gillham J.K. Effect of Physical Annealing on the Dynamic Mechanical Properties of a High-Tg Amine-cured Epoxy System. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, vol. 42, p. 2465.

- [13] Pang K.P., Gillham J.K. Annealing Studies on a Fully Cured Epoxy Resin: Effect of Thermal Prehistory and Time and Temperature of Physical Annealing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, vol. 38, p. 2115.
- [14] Manzella A.F., Gama B.A., Gillespie (Jr.) J.W. Effect of Punch and Specimen Dimensions on the Confined Compression Behavior of S-2 Glass/epoxy Composites. *Composite Structures*, 2011, vol. 93, p. 1726.
- [15] Misumi J., Ganesh R.H., Sockalingam S., Gillespie J.W. Experimental Characterization of Tensile Properties of Epoxy Resin by Using Micro Fiber Specimens. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1999, vol. 71, p. 787.
- [16] Сенчихин И.Н., Жаворонок Е.С., Харитоновна Е.В., Ролдугин В.И. Модификация эпоксиаминных полимеров олигогексаметиленгуанидинами. *Тонкие химические технологии*, 2016, т. 11, с. 98.
- [17] Жаворонок Е.С., Панов А.В., Чалых А.Е., Колесникова Е.Ф. Сравнительная оценка молекулярной массы глицидиловых эфиров олигооксипропилен-триолов методами протонного магнитного резонанса и гель-проникающей хроматографии. *Пластические массы*, 2009, № 6, с. 23.
- [18] Кедик С.А., Бочарова О.А., Ха Кам Ань, Панов А.В., Седишев И.П., Жаворонок Е.С., Тимофеева Г.И., Суслов В.В., Бексаев С.Г. Структура и молекулярно-массовые характеристики гидрохлоридов олигогексаметиленгуанидинов. *Хим. фарм. журнал*, 2010, т. 44, № 10, с. 40.
- [19] Смит А. *Прикладная ИК-спектроскопия*. Москва, Мир, 1982, 328 с.
- [20] Жаворонок Е.С., Сенчихин И.Н., Колесникова Е.Ф., Чалых А.Е., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. Особенности отверждения смесей дианового и алифатического эпоксидных олигомеров с различной реакционной способностью. *Высокомолек. соед. Б*, 2010, т. 52, с. 706.

Статья поступила 29.11.2017

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Сенчихин И.Н., Матвеев А.В., Жаворонок Е.С., Урюпина О.Я., Ролдугин В.И. Синтез и свойства пальмитата олигогексаметиленгуанидина для модифицирования органорастворимых эпоксидных составов. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2017, вып. 12. <http://dx.doi.org/10.18698/2308-6033-2017-12-1701>

Сенчихин Иван Николаевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН. Область научных интересов: коллоидные системы, физикохимия олигомеров, композиционные материалы, термический анализ. e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Матвеев Андрей Валерьевич — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Московского технологического университета. Область научных интересов: тонкий органический синтез, химия гетероциклических соединений, биологически активных соединений, в том числе нуклеозидов и их аналогов. e-mail: motyamail@mail.ru

Жаворонок Елена Сергеевна — канд. хим. наук, доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова Московского технологического университета. Область научных интересов: структура и свойства олигомеров, химические и физико-химические процессы в реакционноспособных олиго- и полимерах, эпоксидные материалы. e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Урюпина Ольга Яковлевна — канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН. Область научных интересов: поверхностные явления, коллоидные системы, композиционные материалы. e-mail: urupina635@mail.ru

Ролдугин Вячеслав Иванович — д-р физ.-мат. наук, заведующий лабораторией физикохимии коллоидных систем ИФХЭ РАН, профессор кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: поверхностные явления, коллоидные системы, кинетическая теория, неравновесная термодинамика, мембранные процессы, композиционные материалы. e-mail: vroldugin@yandex.ru

Synthesis and properties of oligohexamethyleneguanidine palmitate for the modification of organosoluble epoxy compounds

© I.N. Senchikhin¹, A.V. Matveev², E.S. Zhavoronok²,
O.Ya. Uryupina¹, V.I. Roldughin¹

¹ A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS),
Moscow, 119071, Russia

² Moscow Technological University (M.V. Lomonosov MIThT),
Moscow, 119571, Russia

The palmitates of oligohexamethylene guanidine have been synthesized and characterized. We have established their more pronounced solubility in comparison with hydrochlorides in epoxy oligomers, i.e. glycidyl ethers of diphenylolpropane Epikote 828 and oligoxypropylene polyol Laproxide 703. As a result a chemical interaction occurs between the starting materials and palmitate of oligohexamethyleneguanidine, leading to the formation of adducts of epoxy oligomers with oligohexamethyleneguanidine, fully compatible with the original oligomers. It is recommended to use oligohexamethylene guanidine for epoxy compositions with aliphatic hardeners, for which strict requirements for high glass transition temperature are not required. The temperature of the beginning of chemical interaction of epoxy oligomers with salts of oligohexamethyleneguanidine and palmitic acid is much higher than the reaction temperature of epoxy oligomers with aliphatic amine hardeners. This allows the introduction of oligohexamethylene guanidine into epoxyamine compositions by first separately preparing adducts with epoxy oligomers that can be used as a modifying biocide additive for conventional formulations (corrected for the stoichiometric content of the hardener).

Keywords: epoxy resin, diamine, oligohexamethyleneguanidine, palmitate, solubility, curing, bactericidal coatings, mechanical engineering

REFERENCES

- [1] Vointseva I.I., Gembitsky P.A. *Poliguanidiny — dezinfektsionnyye sredstva i polifunktsional'nyye dobavki v kompozitsionnyye materialy* [Polyguanidines are disinfection agents and polyfunctional additives in composite materials]. Moscow, LKM-press, 2009, 303 p.
- [2] Kedik S.A. *Mineral'nyye i pit'yevyye vody — Mineral and drinking water*, 2012–2013, no. 2, p. 80.
- [3] Kedik S.A., Shatalov D.O., Beksaev S.G., Sedishev I.P., Zhavoronok E.S., Suslov V.V., Panov A.V. *Vestnik MITHT — Herald of the Moscow Institute of Physics and Technology*, 2014, vol. 9, p. 32.
- [4] Shatalov D.O., Kedik S.A., Panov A.V., Sedishev I.P., Suslov V.V., Koto-va Yu.A., Aleksandrova D.V., Ivanov I.S. *Butlerovskiye soobshcheniya — Butlerov Communications*, 2014, vol. 38, p. 53.
- [5] Vointseva I.I., Kasennov I.V., Skorokhodova O.N., Valetsky P.M., Tseitlin G.M. *Epoxy composition for biocidal coatings. Patent of the Russian Federation No. 2190648*. The date of application 15.10.2001, the date of publication 10.10.2002.
- [6] Khozin V.G. *Usileniye epoksidnykh polimerov* [Strengthening of epoxy polymers]. Kazan, PPC “House of the Press”, 2004, 446 p.

- [7] Pascault J.-P., Williams R.J.J., ed. *Epoxy Polymers. New Materials and Innovations*. Weinheim, Wiley-VCH, 2010, 390 p.
- [8] Petrie E.M. *Epoxy Adhesive Formulations*. New York, McGraw-Hill, 2006, 530 p.
- [9] McKenna G.B. Chapter 7. Physical Aging in Glasses and Composites. In: *Long-Term Durability of Polymeric Matrix Composites*. K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoeppner, eds. Springer-Verlag, 2012, pp. 237–309.
- [10] Kong E.S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites. *Advances in Polymer Science*, vol. 80. Berlin, Springer-Verlag, 1986, pp. 125–171.
- [11] Odegard G.M., Bandyopadhyay A. Physical Aging of Epoxy Polymers and Their Composites *J. of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2011, vol. 49, p. 1695.
- [12] Wisanrakkit G., Gillham J.K. Effect of Physical Annealing on the Dynamic Mechanical Properties of a High-Tg Amine-cured Epoxy System. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, vol. 42, p. 2465.
- [13] Pang K.P., Gillham J.K. Annealing Studies on a Fully Cured Epoxy Resin: Effect of Thermal Prehistory and Time and Temperature of Physical Annealing. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, vol. 38, p. 2115.
- [14] Manzella A.F., Gama B.A., Gillespie (Jr.) J.W. Effect of Punch and Specimen Dimensions on the Confined Compression Behavior of S-2 Glass/epoxy Composites. *Composite Structures*, 2011, vol. 93, p. 1726.
- [15] Misumi J., Ganesh R.H., Sockalingam S., Gillespie J.W. Experimental Characterization of Tensile Properties of Epoxy Resin by Using Micro Fiber Specimens. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1999, vol. 71, p. 787.
- [16] Senchikhin I.N., Zhavoronok E.S., Kharitonova E.V., Roldugin V.I. *Tonkiye khimicheskkiye tekhnologii — Fine Chemical Technologies*, 2016, vol. 11, p. 98.
- [17] Zhavoronok E.S., Panov A.V., Chalykh A.E., Kolesnikova E.F. *Plasticheskiye massy — Plast. Masses*, 2009, no. 6, p. 23.
- [18] Kedik S.A., Bocharova O.A., Ha Kam An, Panov A.V., Sedishev I.P., Zhavoronok E.S., Timofeeva G.I., Suslov V.V., Beksaev S.G. *Khimikofarmatsevticheskiy zhurnal — Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2010, vol. 44, p. 40.
- [19] Smith A. Lee. *Applied infrared spectroscopy. Fundamentals, techniques, and analytical problem-solutions*, Wiley, 1979, 336 p. [In Russ.: Smith A. Prikladnaya IK-spektroskopiya. Moscow, Mir Publ., 1986, 328 p.].
- [20] Zhavoronok E.S., Senchikhin I.N., Kolesnikova E.F. Chalykh A.E., Kiselev M.R., Roldugin V.I. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. Series B — Polymer Science. B*, 2010, vol. 52, p. 235.

Senchikhin I.N., Cand. Sc. (Chemistry), Senior Research Fellow at Physical Chemistry of Colloidal Systems Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS). Research interests: colloidal systems, physical chemistry of oligomers, composite materials, thermal analysis.
e-mail: isenchikhin.ras@gmail.com

Matveev A.V. Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of the Moscow Technological University. Research interests: fine organic synthesis, chemistry of heterocyclic compounds, biologically active compounds including nucleosides and their analogues. e-mail: motyama@mail.ru

Zhavoronok E.S. Cand. Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies of the Moscow Technological University. Research interests: structure and properties of oligomers, chemical and physical processes in reacting oligo- and polymers, epoxide materials. e-mail: zhavoronok_elena@mail.ru

Uryupina O.Ya. Cand. Sc. (Chemistry), Senior Research Fellow at Physical Chemistry of Colloidal Systems Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS). Research interests: surface phenomena, colloidal systems, composite materials. e-mail: urupina635@mail.ru

Roldughin V.I. Dr. Sc. (Phys.&Math.), Head of the Physical Chemistry of Colloidal Systems Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Professor at the Department of Colloid Chemistry, Faculty of Chemistry of Moscow State University. Research interests: surface phenomena, colloidal systems, kinetic theory, non-equilibrium thermodynamics, membrane processes, composite materials. e-mail: vroidugin@yandex.ru