

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 10

Москва
2018

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

У78

Рецензент:

Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXII,
У78 № 10 (206). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 136 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2018», XXXII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52

ББК 24. 35

ISSN 1506-2017

© Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2018

Содержание

ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Аюпова В.В., Дженлода Р.Х., Данилова Т.В. РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРО- И НАНО- ЧАСТИЦ В УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СУСПЕНЗИОННОЙ КОЛОНКЕ.....	8
Волощук Д.С., Ефименков А.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ОКСИДА КРЕМНИЯ LUDOX CL	11
Горбачевский О.С., Малютина А.А., Бычкова А.В., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ Fe₃O₄.....	14
Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ	16
Иглин Н.Г., Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОКАПСУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА	19
Казимирова Т.С., Матвеева А.Г., Юртов Е.В. ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ И ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	21
Кузнецова С.А., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР Fe₃O₄ @ SiO₂ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ОБОЛОЧКОЙ SiO₂ НА ПОВЕРХНОСТИ Fe₃O₄ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ.....	24
Лёткин Е.А., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ Brij 30	27
Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М. СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ВОДНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-СУЛЬФАТ АММОНИЯ	30
Мельников В.В., Широких С.А., Хасанова Л.Х., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю. ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА	33

Мищенко Е.В., Гилева А.М., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ В РАКОВЫЕ КЛЕТКИ
МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ..... 36**

Новопольцева Т.С., Шумова Е.А., Горбачевский О.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

**ВЛИЯНИЕ CARBOROL 940 НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 60 И SPAN 60..... 38**

Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Фёдоров Д.А., Назарова Е.Н., Мурашова Н.М.

**МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ КАК
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ 41**

Романова Ю.Н., Юртов Е.В., Марютина Т.А., Мусина Н.С.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ
ДОБАВОК СОВМЕСТНО С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДЛЯ
РАЗРУШЕНИЯ ГЕЛЬ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ 44**

Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

**СМАЧИВАЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ
МЕТАЛЛОВ..... 47**

Трофимова Е.С., Мезина Е.Д., Ломакина Д.Д., Новикова А.А., Мурашова Н.М.

**МИКРОЭМУЛЬСИИ И ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ ФОСФОЛИПИДОВ ДЛЯ
ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ 50**

Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЛЕЦИТИН - ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА -
ДОДЕКАН – ВОДА 53**

Хай Х.Т., Серцова А.А., Маракулин С.И, Юртов Е.В.

**ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ
СМОЛ..... 56**

Хай Х.Т., Хархуш А.А., Серцова А.А., Маракулин С.И, Юртов Е.В.

**РАЗРАБОТКА АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА И БОРАТА
ЦИНКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ 59**

Шевель С.А, Маракулин С.И, Серцова А.А, Юртов Е.В.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ
ОКСИДА ЦИНКА СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМЫ 62**

Широких С.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Ванесян А.А., Королёва М.Ю.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ГИДРОФОБНЫЕ
СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО КОМПОЗИТА 64**

Широких С.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА ПОР ВЫСОКОПОРИСТОГО
ПОЛИМЕРА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ NaCl..... 67**

**СПЕЦИАЛЬНАЯ ХИМИЯ, ПОЖАРНАЯ ПРОМЫШЛЕННАЯ
БЕЗОПАСНОСТЬ(ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ
СПЕЦИАЛЬНОГО И ДВОЙНОГО НАЗНАЧЕНИЯ,
ПОЖАРО- И ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ)**

Ньи Ньи Аунг, Хту Мьат Ко Ко, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ 1-ПИКРИЛ-БЕНЗИМИДАЗОЛА 71

Веселова Е.В., Чжо Тху Раин Сое, Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА..... 74

Чжо Тху Раин Сое, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ N-АРИЛ-БЕНЗОТРИАЗОЛОВ 77

Бердинских Н.А., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

**НИТРО- И НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫЕ 6-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛПИРИМИДИН-4(3Н)-
ОНА..... 80**

Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПОЛУПРОДУКТОВ
СИНТЕЗА БАКЛОФЕНА 83**

Ву К.Т., Юдин Н.В., Фенин А.А.

**КАТИОН-РАДИКАЛЬНАЯ СТАДИЯ ПРИ НИТРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-
ДИОКСИПИРИМИДИНА..... 86**

Гаич А.Д., Медведь Е.А., Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В.

СИНТЕЗ 2-(1,3-ДИНИТРОАЗЕТИДИН-3-ИЛ)-2Н-ТЕТРАЗОЛА..... 89

Ефременко Д.В., Лазарев И.В., Пантелеев О.А., Левшенков А.И.

**ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ 5,5'-
АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ..... 92**

Корепанова Е.О., Колесов В.И.

**НАГРЕВ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ЛАЗЕРНЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА 95**

Лазарев И.В., Ефременко Д.В., Пантелеев О.А., Левшенков А.И.

**ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ
ОСНОВАНИЯМИ..... 97**

Ли Хунг, Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ
ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ, НАТРИЯ И
БАРИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ 100**

Никитина Ю.В., Юдин Н.В.

**ОРГАНОСИЛОКСАНЫ КАК МАРКИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ
ВЕЩЕСТВ..... 103**

Новак А.М., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ 106

Пантелеев О.А., Лазарев И.В., Ефременко Д.В., Левшенков А.И.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕЙ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С ОКИСЛИТЕЛЯМИ..... 109

Зар Ни Аунг, Денисюк А.П., Сизов В.А., Крутилин А.В.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА..... 112

П.Д. Кулагина, В. В. Серушкин, В. П. Синдицкий, С.А.Филатов, А.Б. Шереметев, И.Л. Далингер

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ..... 115

Спесивцева В.А., Андреева И.А., Рудаков Г.Ф.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7-АМИНО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-b][1,2,4,5]ТЕТРАЗИНА 118

Токарчук К.Е., Кондакова Н.Н., Пчелинцев К.А.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СОВМЕСТИМОСТЬ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ 121

Нгуен Зюи Туан, Ли Хунг, Денисюк А.П.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И СВИНЦА 124

Федорченко С.И., Юдин Н.В., Капустина С.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ СОКРИСТАЛЛОВ ОКТОГЕН/ГНИВ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ И СРЕДНЕЙ ИК ОБЛАСТИ..... 127

Шатохин А.А., Денисюк А.П., Сизов В.А., Шепелев Ю.Г.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ 130

Понафидин Р.В., Дубовик А.В.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ СМЕСЕЙ ОКФОЛА-3,5 С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ 132

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ШКОЛА ПО
НАНОМАТЕРИАЛАМ И
НАНОТЕХНОЛОГИИ**

УДК 543.054

Аюпова В.В., Дженлода Р.Х., Данилова Т.В.

РАЗДЕЛЕНИЕ МИКРО- И НАНО- ЧАСТИЦ В УЛЬТРАЗВУКОВОЙ СУСПЕНЗИОННОЙ КОЛОНКЕ

Аюпова Валерия Витальевна, студентка 4 курса института материалов современной энергетики и нанотехнологии, e-mail: fishy1996@yandex.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Дженлода Рустам Харсанович, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН

Данилова Татьяна Васильевна, Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН

Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия

119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19

Разработка способов разделения веществ – актуальная научная задача. В данной работе был проведен эксперимент по разделению стандартов частиц двух различных размеров с помощью ультразвуковой (УЗ) суспензионной колонки. В результате работы был изучен состав конечного продукта методом лазерной дифракции и электронной микроскопии.

Ключевые слова: ультразвук, суспензионные колонки, разделение частиц, фракционирование.

SEPARATION OF MICRO- AND NANO- SIZED PARTICLES WITH AN ULTRASONIC SUSPENSION COLUMN

Ayupova V.V.*, Dzhenloda R.Kh., Danilova T.V.

*D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia

The development of methods for the separation of substances is an important scientific task. An experiment on the separation of standards of particles with two different sizes was carried out in this work. As a result, the composition of the final product was studied by laser diffraction and electron microscopy.

Keywords: ultrasound, suspension columns, particle separation, fractionation.

Применение и разработка методов разделения частиц необходимы при решении ряда исследовательских, аналитических и технологических задач [1]. Свойства частиц, как известно, зависят от их размера, особенно это проявляется в нанометровом диапазоне. В настоящее время активно изучаются особенности свойств и поведения наночастиц разной природы, так как они могут проявлять свойства, отличающиеся от микро- и макрочастиц. Специфические свойства наноматериалов определяются квантовыми эффектами, свойствами и взаимодействиями отдельных атомов или молекул. Из этого можно сделать вывод, что распределение частиц по размерам – главный параметр, который определяет конечные свойства того или иного материала [2]. Поэтому, для того чтобы верно описать свойства того или иного образца, необходимо предварительно разделить его компоненты на фракции и в дальнейшем изучить и описать каждую в отдельности.

В настоящей работе рассмотрено применение ультразвукового поля стоячей волны (УЗСВ) для фракционирования дисперсных систем. Описан принцип разделения компонентов системы, состоящей из двух стандартов частиц, с помощью проточного фракционирования, основанного на наложении УЗСВ параллельно направлению потока.

Экспериментальная часть

Схема экспериментальной установки с сорбционной колонкой представлена на Рис. 1.

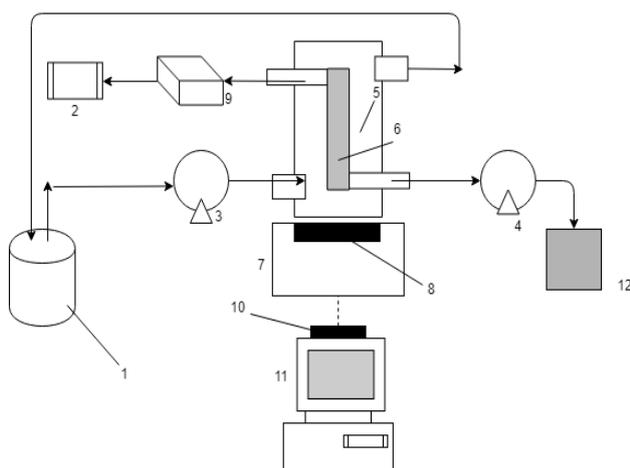


Рис. 1. Схема ультразвуковой системы с сорбционной колонкой

Термостат (1), коллектор для сбора фракций (2), насосы (3,4), внешний охлаждающий кожух (5), УЗ колонка (6), УЗ излучатель (7), пьезоэлемент (8), спектрофотометр (9), Bluetooth адаптер (10), компьютер (11), смесь стандартов частиц (12).

Методика эксперимента

Для приготовления водной суспензии стандартов частиц (800 нм, 5 мкм) были использованы сферические частицы оксида кремния размером 5 мкм (SIGMA-ALDRICH, США) и 800 нм (Bangs Laboratories, Inc., США). Для предотвращения агрегации частиц пробу 10 минут обрабатывают в ультразвуковой ванне. Эксперимент проходит при скорости пропускания перистальтического насоса 0,2 мл/мин и следующих параметрах ультразвука: амплитуда = 7,0 V; Частота = 2,65 мГц. На загруженную суспензию воздействовали ультразвуком заданной интенсивности. Благодаря конфигурации излучателя в колонке формируется стоячая ультразвуковая волна, позволяющая удерживать и разделять частицы различных размеров. Далее через колонку пропускали воду. Вымывание частиц суспензии из системы

регистрировали с помощью проточного спектрофотометра, результаты которого, выводятся на экран монитора компьютера. Отобранные фракции изучались методом лазерного светорассеяния (SALD – 7500 nano, Shimadzu, Япония) на гранулометрический состав и электронной микроскопией (JEOL JSM 6430F, Япония).

Обсуждение результатов

В ходе работы с суспензионной колонкой выяснили, что с помощью перпендикулярных стоячих УЗ волн можно разделить смесь частиц нескольких размеров (Рис.2).

При заданных параметрах ультразвука частицы размера 800 нм эллинировали (Рис.3).

Частицы равные 5 мкм удерживались в колонке. Они образуют «столбик» под влиянием УЗ волн, но не выходят с более мелкими частицами (Рис.4).

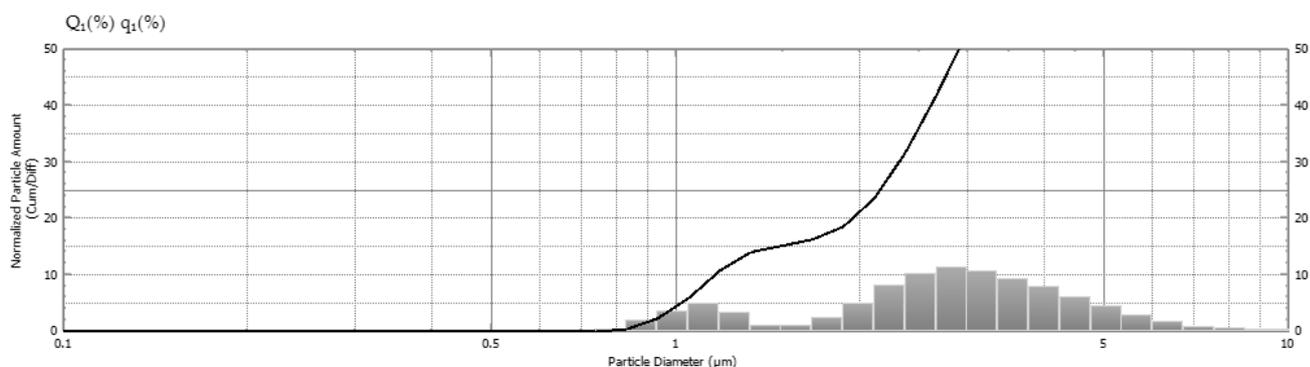


Рис. 2. Измерение с лазерного анализатора исходной смеси частиц двух размеров (5µм, 800 нм)

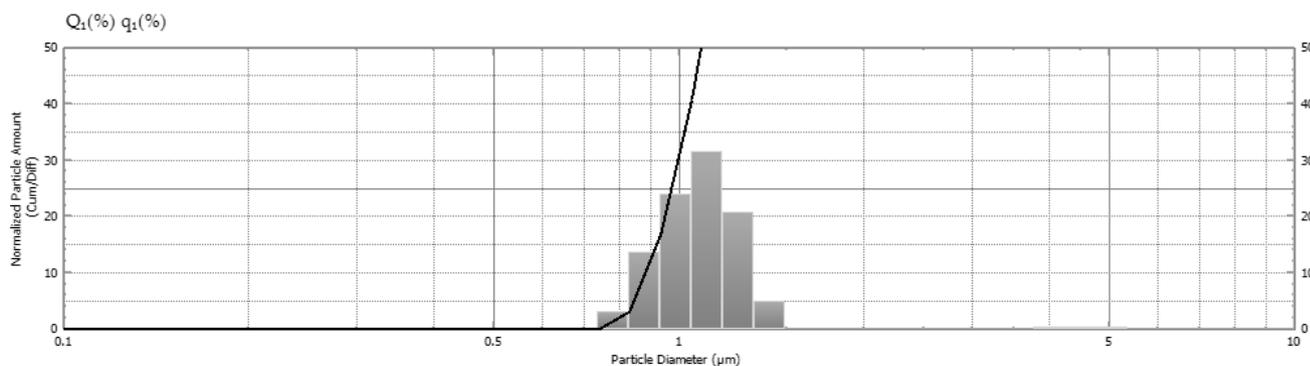


Рис. 3. Измерение с лазерного анализатора фракции частиц размером 800 нм

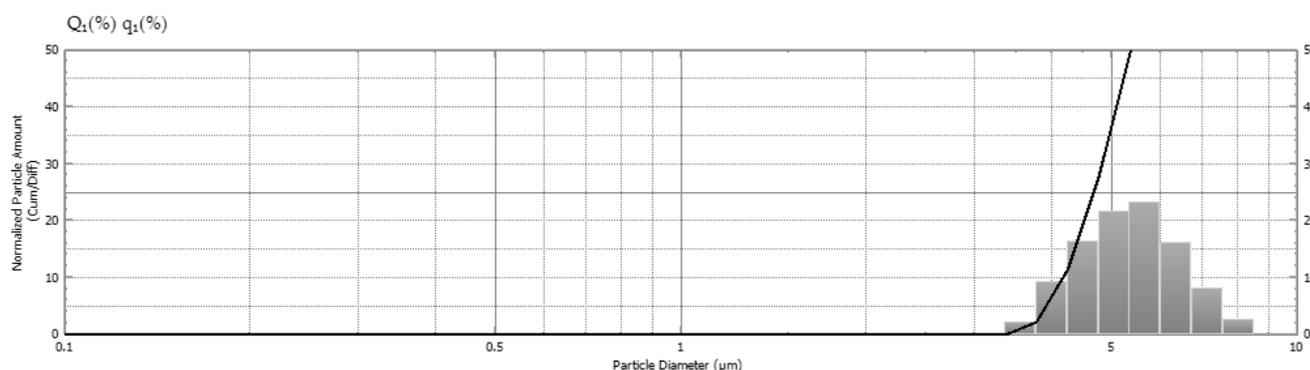


Рис. 4. Измерение с лазерного анализатора фракции частиц из колонки (5µм)

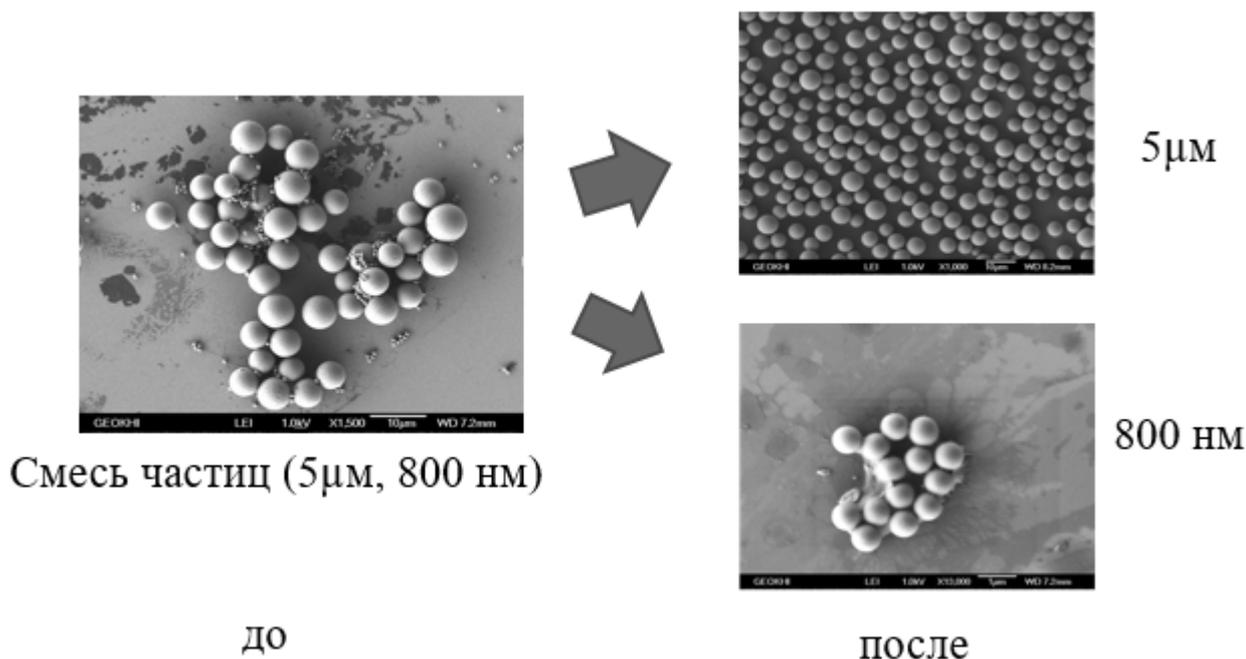


Рис. 5. Микрофотографии полученных фракций частиц с помощью электронного микроскопа

Чтобы подтвердить правильность полученных результатов, исследовали пробы на электронном микроскопе. Микрофотографии, представленные на Рис. 5 свидетельствуют о сходимости результатов и удерживании крупных частиц в колонке.

Полученные результаты исследования говорят о том, что при правильно подобранных условиях ультразвукового поля происходит удерживание крупных частиц в объеме колонки и вымывание более мелких частиц. Таким образом, можно сделать

вывод о том, что в предложенной системе можно разделять микро- от наночастицы.

Список литературы

1. Spivakov B.Ya., Shkinev V.M., Danilova T.V. et al. Suspension column for recovery and separation of substances using ultrasound-assisted retention of bead sorbents // Talanta. 2012. V. 102. P. 88–92.
2. H. Gleiter. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. // Acta Mater., 2000, v 48, p. 1-29.

УДК 544.773

Волощук Д.С., Ефименков А.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИЙ ПИКЕРИНГА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА И ОКСИДА КРЕМНИЯ LUDOX CL

Волощук Денис Сергеевич, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: deni2896@yandex.ru;

Ефименков Андрей Алексеевич, магистрант 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, член-корр. РАН, д.х.н., профессор, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе были исследованы прямые эмульсии, стабилизированные наночастицами золота и оксида кремния LudoxCL. Средний размер наночастиц оксида кремния был равен 12 нм, золота - 20 нм. Показано, что при увеличении концентрации наночастиц золота, стабилизированных цитрат-ионами, устойчивость эмульсий снижалась. Наиболее вероятно, что цитрат-ионы препятствовали агрегации наночастиц золота и оксида кремния. На поверхности капель дисперсной фазы адсорбировались отдельные наночастицы, слой адсорбированных наночастиц был тонким и не мог препятствовать коалесценции капель.

Ключевые слова: эмульсии Пикеринга, наночастицы золота, наночастицы оксида кремния, Ludox CL

PREPARATION OF PICKERING EMULSIONS STABILIZED BY GOLD AND SILICA LUDOX CL NANOPARTICLES

Voloschuk D.S., Efimenkov A.A., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

O/W emulsions stabilized by gold nanoparticles and silica Ludox CL nanoparticles were investigated in this work. The average size of the silica nanoparticles was 12 nm, and the gold nanoparticles - 20 nm. Increasing concentration of gold nanoparticles stabilized by citrate-ions led to decreasing emulsion stability. Apparently, citrate-ions prevented the aggregation of gold and silica nanoparticles. Individual nanoparticles adsorbed on the surface of oil droplets, the layer of adsorbed nanoparticles was thin and could not prevent the coalescence of droplets.

Keywords: Pickering emulsions, gold nanoparticles, silica nanoparticles, Ludox CL

Эмульсии типа "масло-в-воде" интенсивно исследуются в последнее время [1, 2], так как такие дисперсные системы перспективны для целевой доставки лиофильных лекарственных соединений. Прямые эмульсии Пикеринга - эмульсии, стабилизированные нано- и микрочастицами, образуются при адсорбции частиц на поверхности капель дисперсной фазы с образованием жесткой пленки, благодаря которой эмульсии устойчивы к коалесценции. В дисперсионной среде эмульсий может происходить формирование гелеобразной сетки из агрегированных частиц. Такие эмульсии устойчивы не только к коалесценции, но и обратной седиментации. На основании эмульсий Пикеринга могут быть получены коллоидосомы [3, 4] и твердые липидные частицы [5, 6], перспективные для использования в медицине и фармацевтике, для тераностики и детектирования.

В данной работе для получения прямых эмульсий Пикеринга были использованы следующие реактивы: углеводородное масло (Britol 20, USP), наночастицы оксида кремния Ludox CL (30 мас.% суспензия в воде, Aldrich), наночастицы золота

диаметром 20 нм, синтезированные по методу Туркевича, бидистиллированная вода. Объемная доля дисперсной фазы в эмульсиях составляла 0,5.

Для получения эмульсий наночастицы оксида кремния и золота смешивались в определенном соотношении. pH суспензии наночастиц доводился до 6 или 8 добавлением концентрированного раствора NaOH или HCl. Затем в суспензию добавлялось углеводородное масло и смесь эмульгировалась на магнитной мешалке RCT BASIC (ИКА, Германия) в течение 2 мин при скорости перемешивания 1000 об/мин. Затем грубые эмульсии гомогенизировали диспергатором Ultra-Turrax T 25 (ИКА, Германия) в течение 2 мин со скоростью перемешивания 11 000 об/мин.

Были исследованы эмульсии, стабилизированные наночастицами Ludox CL с концентрацией 3 мас.% по отношению к органической фазе эмульсии, Ludox CL - 3 мас.% и наночастицы золота 0,1 мас.% (концентрация цитрата натрия 25 мМ), Ludox CL - 3 мас.% и наночастицы золота 0,05 мас.% (концентрация цитрата натрия 12,5 мМ). Наночастицы Ludox CL

имели структуру ядро-оболочка: ядро из оксида кремния и оболочка из оксида алюминия. ζ -потенциал таких наночастиц был положительным при рН 6 и 8. Наночастицы золота, синтезированные по методу Туркевича и стабилизированные цитрат-ионами, были отрицательно заряженными. Предполагалось, что в смеси наночастиц оксида кремния и золота будет происходить гетероагрегация. Гетероагрегаты будут осаждаться на поверхности капель масла в эмульсии, приводя к их стабилизации [4].

На рисунках 1 и 2 в качестве примера представлены микрофотография и распределение капель по размерам в эмульсии, стабилизированной 3 мас.% Ludox CL, 0,05 мас.% наночастиц золота и 12,5 мМ цитрата натрия, при рН 8. Средний размер капель в эмульсиях составлял 13 мкм.

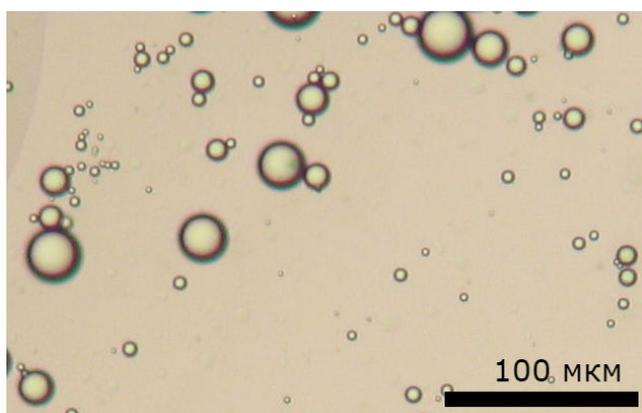


Рис. 1. Микрофотография капель эмульсии, стабилизированной 3 мас.% Ludox CL, 0,05 мас.% наночастиц золота и 12,5 мМ цитрата натрия, при рН 8

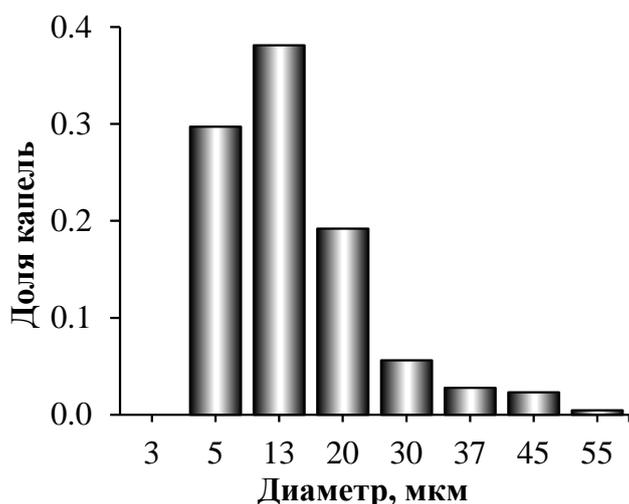


Рис. 2. Распределение капель по размерам в эмульсии, стабилизированной 3 мас.% Ludox CL, 0,05 мас.% наночастиц золота и 12,5 мМ цитрата натрия, при рН 8

Изучение устойчивости эмульсий показало, что при рН 6 эмульсии неустойчивы к обратной седиментации. В течение нескольких часов после получения эмульсий происходило отслаивание части водной фазы. При дальнейшем выдерживании эмульсии были кинетически стабильны, дальнейшего отслаивания водной фазы и выделения

органической фаз не происходило в течение нескольких недель.

С увеличением концентрации наночастиц золота доля органической фазы в нерасслоившейся части эмульсии возрастала. Так, в эмульсии, стабилизированной 3 мас.% Ludox CL, доля дисперсной фазы возрастала до 0,73; в эмульсии с 3 мас.% Ludox CL и 0,05 мас.% наночастиц золота - до 0,78; в эмульсии с 3 мас.% Ludox CL и 0,1 мас.% наночастиц золота - до 0,80. Возможно, что возрастание доли дисперсной фазы в нерасслоившейся части эмульсии обусловлено увеличением концентрации цитрата натрия. Цитрат-ионы стабилизировали наночастицы золота, препятствуя их агрегации друг с другом и с наночастицами оксида кремния Ludox CL. Поэтому на поверхности капель дисперсной фазы адсорбировались отдельные наночастицы, слой адсорбированных наночастиц был тонким и не мог препятствовать коалесценции капель.

При рН 8 в водной дисперсионной среде эмульсий происходило образование гелеобразной структуры из агрегированных наночастиц [4]. В присутствии только наночастиц оксида кремния гелеобразная сетка была достаточно прочной и препятствовала обратной седиментации капель.

При добавлении в систему наночастиц золота, стабилизированных цитрат-ионами, устойчивость эмульсий Пикеринга к обратной седиментации снижалась. В эмульсии с 3 мас.% Ludox CL и 0,05 мас.% наночастиц золота доля дисперсной фазы увеличилась до 0,52-0,53 через 3 сут, затем отслаивание водной фазы практически прекратилось.

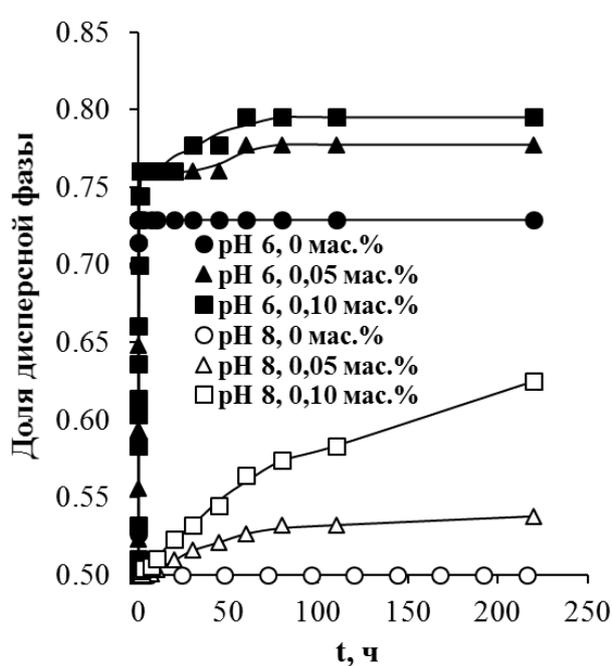


Рис. 3. Зависимости изменения доли дисперсионной среды в эмульсиях от времени.

Эмульсии с 3 мас.% Ludox CL и 0,1 мас.% наночастиц золота были значительно менее устойчивыми к обратной седиментации. В течение первых 2 сут скорость отслаивания водной фазы

была достаточно высокой. В дальнейшем доля дисперсной фазы увеличивалась практически линейно с течением времени и достигала 0,63 через 9 сут. Такое снижение устойчивости эмульсий к обратной седиментации также обусловлено влиянием цитрат-ионов. Пространственная сетка, образованная агрегированными наночастицами была менее прочной при увеличении концентрации цитрат-ионов. С течением времени протекал синерезис геля, и часть водной фазы отслаивалась из эмульсии.

Таким образом, при стабилизации прямых эмульсий наночастицами оксида кремния Ludox CL и наночастицами золота, синтезированными по методу Туркевича, устойчивость эмульсий к коалесценции и обратной седиментации снижалась. Тем не менее, эмульсии с 3 мас.% Ludox CL и 0,05 мас.% наночастиц золота при pH 8 были достаточно устойчивыми, после протекания синерезиса в течение первых суток расслаивание эмульсий практически прекращалось. Для получения более стабильных эмульсий с pH дисперсионной среды 6 следует использовать водные дисперсии наночастиц золота с меньшей концентрацией цитрат-ионов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и РФФИ - грант 16-03-00658.

Список литературы

1. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2018. — Vol. 20. — P. 10369–10377.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil – in – water nanoemulsions // *Mendeleev Communications*. - 2015. - Vol. 25, No 5. - P. 389-390.
3. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bidanov D.A., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // *Resource-Efficient Technologies*. — 2016. — Vol. 2, No 4. — P. 233–239.
4. Быданов Д.А., Паламарчук К.В., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Получение прямых эмульсий, стабилизированных смесью положительно и отрицательно заряженных наночастиц SiO₂ в кислой среде // *Успехи в химии и химической технологии*. — 2016. — Т. 30, № 12 (181). — С. 9-11.
5. Koroleva M.Y., Gorbachevski O.S., Yurtov E.V. Paraffin wax emulsions stabilized with polymers, surfactants and nanoparticles // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* – 2017. — Vol. 51, No 1. – P. 125-132.
6. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with SiO₂@Al₂O₃ core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // *Materials Chemistry and Physics*. — 2017. — Vol. 202. — P. 1–6.

УДК 544.773

Горбачевский О.С., Малютина А.А., Бычкова А.В., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ТВЕРДЫЕ ЧАСТИЦЫ СТЕАРИНОВОЙ КИСЛОТЫ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦАМИ Fe_3O_4

Горбачевский Олег Станиславович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

osgorbachevski@gmail.com;

Малютина Анастасия Алексеевна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Бычкова Анна Владимировна, к.х.н., научный сотрудник Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, член-корр., РАН, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной работе исследованы твердые частицы стеариновой кислоты, полученные методом температурной инверсии фаз, стабилизированные комбинацией поверхностно-активных веществ – сорбитанмоноолеатом Span 60 и полиэтиленгликоль сорбитанмоноолеатом Tween 60, и наночастицами Fe_3O_4 . Показано, что в диапазоне концентраций Fe_3O_4 от 0,06 до 0,33 мг/мл средний размер частиц стеариновой кислоты составлял 260-300 нм, наличие отдельных наночастиц Fe_3O_4 и их агрегатов в дисперсионной среде не наблюдалось.

Ключевые слова: твердые липидные частицы, температурная инверсия фаз, стеариновая кислота, наночастицы Fe_3O_4 , Tween 60, Span 60

SOLID PARTICLES OF STEARIC ACID STABILIZED BY Fe_3O_4 NANOPARTICLES

Gorbachevski O.S.¹, Malyutina A.A.¹, Bychkova A.V.², Koroleva M.Y.¹, Yurtov E.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Emanuel Institute for Biochemical Physics

In this paper, stearic acid particles obtained by temperature phase-inversion method and stabilized by mixture of surfactant: sorbitan monooleate Span 60, polyethylene glycol sorbitan monooleate Tween 60, and Fe_3O_4 nanoparticles were investigated. The average size of stearic acid particles varied from 260 to 300 nm in the range of Fe_3O_4 nanoparticle concentrations of 0.06-0.33 mg/ml. Individual Fe_3O_4 nanoparticles and their aggregates were not observed in the aqueous phase of suspension.

Keywords: solid lipid particles, temperature phase inversion, stearic acid, Fe_3O_4 nanoparticles, Span 80, Tween 80.

В течение последних лет твердые липидные частицы (ТЛЧ) активно исследуются как носители лекарственных веществ для направленной доставки в организм человека [1]. ТЛЧ нетоксичны, биосовместимы, биоразлагаемы. Для стабилизации эмульсий, содержащих ТЛЧ, используются неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и наночастицы, такие как диоксид кремния, магнитные наночастицы и др. [2-4]. В данной работе для стабилизации эмульсий, содержащих твердые частицы стеариновой кислоты, использовались неионогенные ПАВ Span 60 и Tween 60, и наночастицы Fe_3O_4 в виде дисперсии в фосфат-цитратном буферном растворе (рН 4,5). Размер наночастиц магнетита составлял ~35 нм, дзета потенциал – около -40 мВ.

Эмульсии, содержащие ТЛЧ стеариновой кислоты, получали методом температурной инверсии фаз [5]. Концентрация стеариновой кислоты в полученных эмульсиях составляла 10 мас.%. Соотношение стеариновая кислота/ПАВ составляло 2:1, объемное соотношение Span

60/Tween 60 – 0,42. В качестве дисперсионной среды использовался 0,17 М раствор хлорида натрия. Для получения ТЛЧ стеариновая кислота, раствор NaCl и стабилизаторы термостатировались при 90 оС в течение 15 мин. После расплавления стеариновой кислоты смесь перемешивалась со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин. При этом происходило образование обратной эмульсии. Затем обратная эмульсия резко охлаждалась на ледяной бане при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течении 5 мин. При этом происходила инверсия фаз, затвердевание стеариновой кислоты и образование суспензии ТЛЧ. Дисперсия наночастиц Fe_3O_4 добавлялась либо в термостатируемую при 90 оС смесь, либо после охлаждения суспензии ТЛЧ на ледяной бане. Концентрация наночастиц Fe_3O_4 составляла 0,06-0,33 мг/мл. Измерения размеров частиц проводились на приборе Zeta Sizer Nano (Malvern, UK).

На рис. 1 приведены распределения по размерам частиц стеариновой кислоты при добавлении Fe_3O_4 перед термостатированием и после охлаждения.

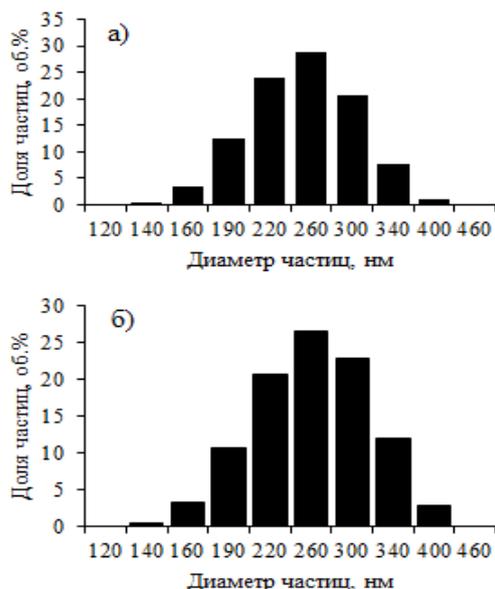


Рис. 1. Распределения по размерам частиц стеариновой кислоты при добавлении магнетита: а) перед термостатированием, б) после охлаждения суспензии ТЛЧ. Концентрация магнетита 0,11 мг/мл.

Размеры частиц были идентичны в обоих случаях, однако при добавлении наночастиц магнетита перед термостатированием через 1-2 сут после получения суспензии наблюдалась седиментация частиц и, соответственно, деградация суспензии. В случае добавления наночастиц Fe_3O_4 после охлаждения суспензии частиц стеариновой кислоты были устойчивы в течение 4-7 сут.

На рис. 2 приведена зависимость размеров частиц стеариновой кислоты от концентрации магнетита.

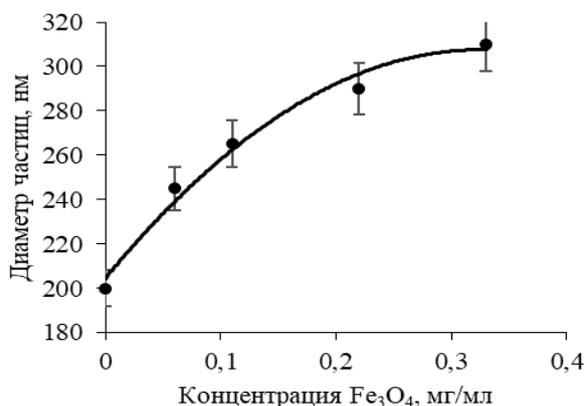


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра частиц стеариновой кислоты концентрации наночастиц Fe_3O_4 . Наночастицы магнетита добавлены после охлаждения.

В диапазоне концентраций Fe_3O_4 до 0,2 мг/мл наблюдалось увеличение размеров частиц стеариновой кислоты от ~ 190 до ~ 300 нм. Возрастание размеров частиц магнетита обусловлено адсорбцией наночастиц Fe_3O_4 на поверхности частиц стеариновой кислоты. При дальнейшем увеличении концентрации магнетита размер частиц стеариновой кислоты также увеличивался, но менее интенсивно.

На рис. 3 приведены распределения по размерам частиц стеариновой кислоты в суспензиях, содержащих 0,11 и 0,33 мг/мл Fe_3O_4 .

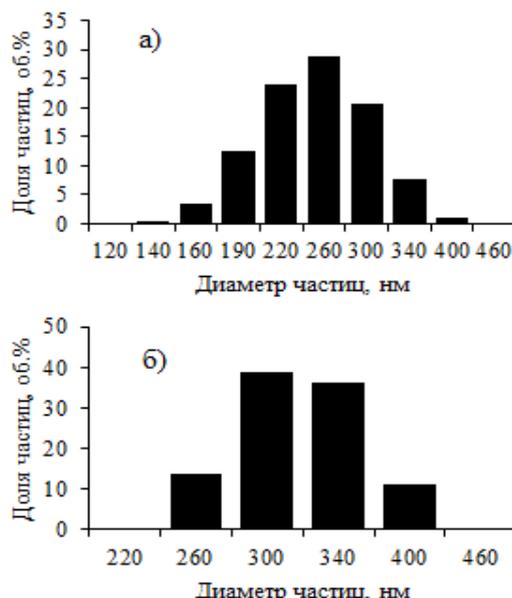


Рис. 2. Распределения по размерам частиц стеариновой кислоты для суспензий, содержащих Fe_3O_4 : а) 0,11, б) 0,33 мг/мл. Магнетит добавлен после охлаждения.

В исследованном диапазоне концентраций Fe_3O_4 распределение частиц по размерам было мономодальным. Максимумы, соответствующие отдельным наночастицам магнетита (~ 35 нм), а также их агрегатам, не наблюдались.

Таким образом, частицы стеариновой кислоты, стабилизированные неионогенными ПАВ Span 60 и Tween 60, а также наночастицами Fe_3O_4 , имели размер 260 – 300 нм. Отсутствие в суспензиях частиц стеариновой кислоты отдельных наночастиц магнетита, а также их агрегатов свидетельствует о том, что в исследованном диапазоне концентраций Fe_3O_4 наночастицы магнетита полностью адсорбировались на поверхности частиц стеариновой кислоты.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7 и РФФИ - грант 16-03-00658.

Список литературы

1. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. - 2016. - Vol. 2. - P. 233–239.
2. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ core-shell nanoparticles as carriers for lipophilic drug delivery // Materials Chemistry and Physics. — 2017. — Vol. 202. — P. 1–6.
3. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil – in – water nanoemulsions // Mendeleev Communications. - 2015. - Vol. 25, No 5. - P. 389-390.
4. Королева М.Ю., Горбачевский О.С., Юртов Е.В. Парафиновые эмульсии, стабилизированные полимером, ПАВ и наночастицами // Теоретические основы химической технологии. - 2017. - Т. 51, № 1. С. 118-126.
5. Новопольцева Т.С., Горбачевский О.С., Аистова А.А., Королёва М.Ю. Твердые частицы парафина и стеариновой кислоты, стабилизированные Span 80 и Tween 80 // Успехи в химии и химической технологии. — Т. 31. — РХТУ, 2017. — С. 40–41.

УДК 621.039.75

Добровольский Д.С., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Добровольский Денис Сергеевич, магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологий

Маракулин Станислав Игоревич, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологий

Серцова Александра Анатольевна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологий, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9*В данной работе представлены результаты проведенных анализов для оценки эффективности вспучивающихся покрытий на основе эпоксидной смолы, содержащей в качестве наполнителей наночастицы соединений металлов для металлических конструкций. Установлено влияние состава наполнителя на свойства вспучивающихся покрытий, проведены испытания в условиях реального пожара.***Ключевые слова:** полимерные нанокомпозиты, вспучивающиеся покрытия, эпоксидная смола.**ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF FIRE PROTECTIVE COATINGS BASED ON EPOXY RESINS WITH NANOPARTICLES OF METAL COMPOUNDS**

Dobrovolsky D.S., Marakulin S.I., Sertsova A.A., Urtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*This paper present the results of our analyzes to evaluate the effectiveness of intumescent coatings for metal structures developed on the basis of epoxy resin containing nanoparticles of metal compounds as fillers. The influence of the filler composition on the properties of intumescent coatings was established, and tests were conducted under real fire conditions.***Keywords:** polymeric nanocomposites, intumescent coatings, epoxy resin.

Защита зданий и сооружений от пожара является важной задачей современного общества. Большинство металлических конструкций при термическом воздействии деформируется, что приводит к их разрушению, большим человеческим жертвам и материальным потерям [1]. Одним из основных способов защиты металлоконструкций от воздействия пламени и высоких температур является использование огнестойких вспучивающихся покрытий на основе полимерных матриц с различными наполнителями [2-4]. Актуальной на сегодняшний день задачей является разработка огнезащитных составов для металлоконструкций с

использованием в качестве наполнителей наночастиц соединений металлов [5].

Получение огнезащитных вспучивающихся покрытий проводили путем смешения эпоксидной смолы, отвердителя и смеси наполнителей. Содержание наполнителя составляло 20 масс %. В наполнителе обязательным компонентом является источник неорганической кислоты – полифосфат аммония (ПФА). Помимо него так же использовались наночастицы оксида кремния, алюминия, цинка а так же гидроксид магния и борат цинка. Соотношение наполнителей для каждого образца представлены в таблице 1.

Таблица 1. Состав полученных композиционных материалов

Название образца	ПФА, масс. %	Борат цинка, масс. %	Гидроксид магния, масс. %	Оксид цинка, масс. %	Оксид кремния, масс. %	Оксид алюминия, масс. %
1	85	15	0	0	0	0
2	85	0	0	15	0	0
3	85	0	0	0	0	15
4	85	0	0	0	15	0
5	85	0	15	0	0	0
6	100	0	0	0	0	0

Оценка огне- и термостойких характеристик полученных композиционных материалов проводилась с помощью испытаний на карбонизированный остаток, скорость горения, анализ температурного режима образцов в условиях реального пожара.

Теплопроводность вспучивающего покрытия во многом зависит от величины и структуры образующегося коксового остатка.

Результаты анализа величины коксового остатка представлены на рисунке 1.

Полученные во время испытаний карбонизированные покрытия были изучены при помощи сканирующей электронной микроскопии. Приведенные СЭМ изображения соответствуют чистой эпоксидной смоле (рис. 2 а), эпоксидной смоле с полифосфатом аммония (рис. 2 б) и составу 1 (рис. 2в).

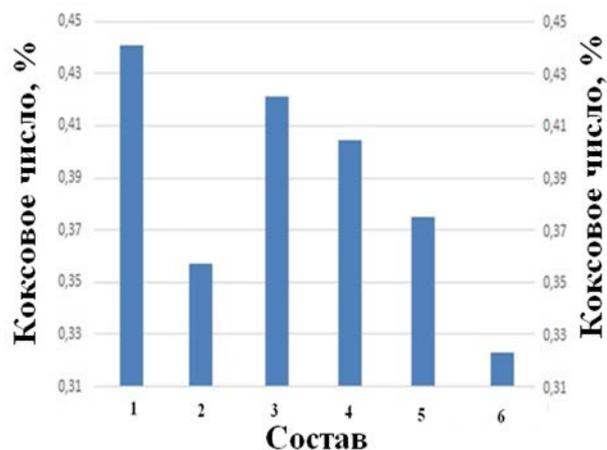


Рис. 1. Результаты анализа величины коксового остатка для полученных образцов.

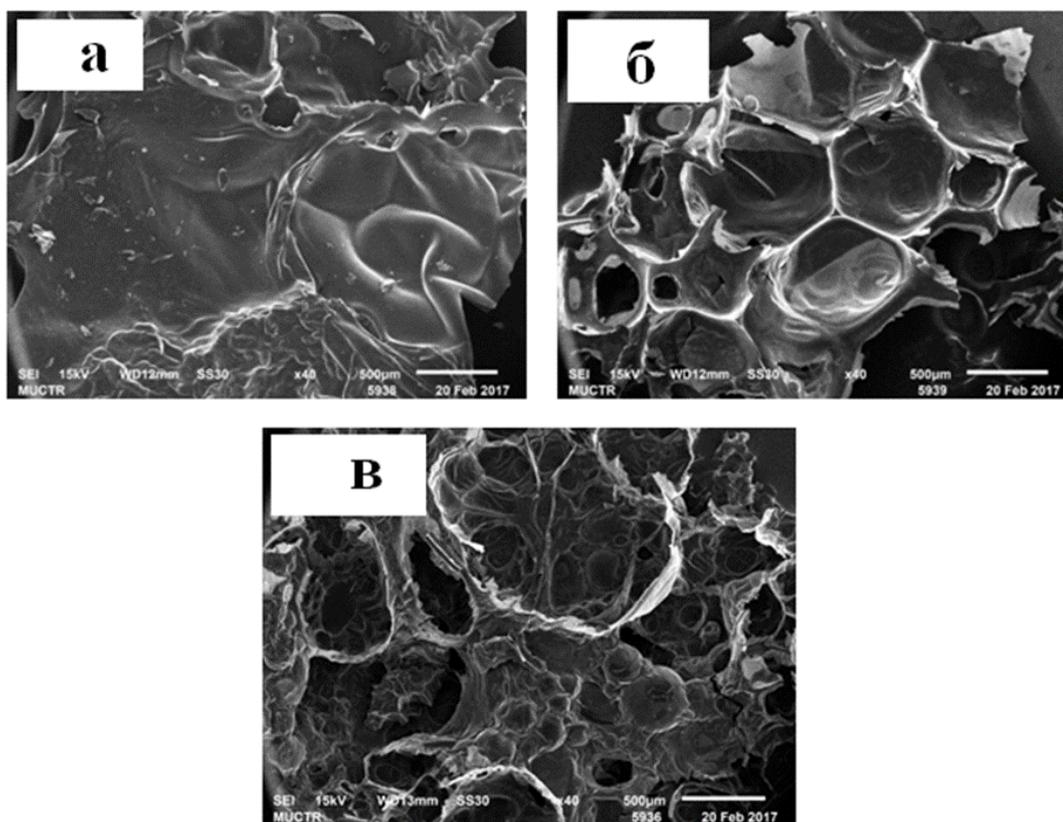


Рис. 2. СЭМ изображения полученных карбонизированных остатков.

Коксовый остаток чистой эпоксидной смолы имеет монолитную структуру, на поверхности отсутствуют поры. Введение полифосфата аммония в эпоксидную смолу способствует формированию пор размером около 500 микрометров. Размеры пор при введении совместно с ПФА наночастиц металлов уменьшаются до 100 мкм. Полученная структура карбонизированного остатка способствует снижению теплопроводности образующегося покрытия.

Важным параметром любого огнезащитного покрытия интумесцентного типа является скорость распространения тепла или пламени от поверхности

покрытия к подложке, на которое оно нанесено. Испытания данного типа проводятся в температурных условиях реального пожара в соответствии с ГОСТ-Р-53295-2009. Металлическая пластина с нанесенным вспучивающимся покрытием помещается окрашенной стороной к источнику тепла. С обратной стороны пластины, изолированной от воздействия тепла, производится измерение температуры. Критической для металлических конструкций является температура 500 °С. Зависимости температур пластин со вспучивающимися покрытиями от времени представлены на рисунке 3.

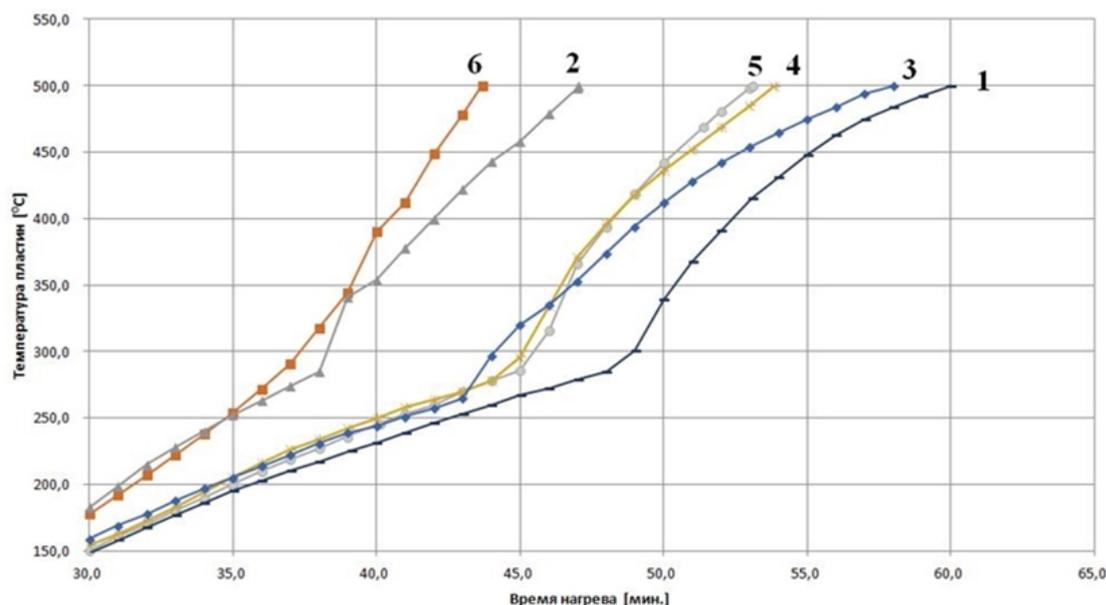


Рис. 3. Зависимости температур пластин с нанесенными вспучивающимися покрытиями от времени при условиях реального пожара.

Результаты проведенных испытаний в условиях реального пожара коррелируют с результатами количественного анализа образующегося коксового остатка. Образец 1, в состав наполнителя которого входят наночастицы бората цинка совместно с полифосфатом аммония, обладает большим защитным эффектом, по сравнению с остальными образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям) в рамках договора № 11718ГУ/2017 от 03.07.2017.

Список литературы

1. Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. – 2015 - Т.59, № 3 - С. 78-85.
2. Серцова А.А., Маракулин С.И., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Создание негорючих полимерных

композиций с применением наночастиц соединений металлов в качестве замедлителей горения // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник материалов Междун. конф. (ИМЕТ РАН 10-13 ноября 2015 г.) – Москва 2015 – С. 683.

3. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц бората цинка. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013 - Т. 27. № 6 (146) - С. 107-109.

4. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Термические свойства светопрозрачных композиционных материалов на основе полиметилметакрилата с наночастицами соединений цинка. // Успехи в химии и химической технологии. – 2014 - Т. 28. № 6 (155) - С. 40-42.

5. Матвеев М.Д., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние микро- и наночастиц бората цинка на горючесть композиционных материалов на основе полиметилметакрилата. // Успехи в химии и химической технологии. – 2015 - Т. 29. № 6 (165) - С. 99-101.

УДК 549.753.1

Иглин Н.Г., Мищенко Е.В., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОКАПСУЛ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА

Иглин Никита Геннадьевич, студент 4-го курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Мищенко Екатерина Валерьевна, магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Каракатенко Елена Юрьевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: eyrfad@gmail.com;
Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Юртов Евгений Васильевич, чл.-корр. РАН, д.х.н., заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии.
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе методом множественной эмульсии были получены микрокапсулы из биоразлагаемого полимера – поликапролактона, содержащие наночастицы гидроксиапатита. Наночастицы были синтезированы методом контролируемого осаждения в присутствии поверхностно-активного вещества – додецилсульфата натрия. Показано, что с увеличением концентрации додецилсульфата натрия в диапазоне концентраций от 0,05 до 0,15 М средний размер наночастиц снижается от 180 до 20 нм. Методом энергодисперсионного микроанализа было подтверждено наличие гидроксиапатита в составе микрокапсул. Полученный материал может быть использован в качестве носителя для доставки лекарственных средств.

Ключевые слова: микрокапсулы, поликапролактон, наночастицы гидроксиапатита, метод множественной эмульсии.

PRODUCTION OF BIOCOMPATIBILITY POLYMER MICROCAPSULES WITH HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES

Iglin N.G, Mishenko E.V., Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Microcapsules were prepared from a biodegradable polymer polycaprolactone and hydroxyapatite nanoparticles by multiple emulsion method. Nanoparticles were synthesized by controlled precipitation in the presence of a surfactant - sodium dodecyl sulfate. The average nanoparticle size decreased from 180 to 20 nm with an increase in the concentration of sodium dodecyl sulfate in the concentration range from 0.05 to 0.15 M. The method of energy-dispersive microanalysis confirmed the presence of hydroxyapatite in the composition of microcapsules. The resulting material can be used as a carrier for drug delivery.

Keywords: microcapsules, polycaprolactone, hydroxyapatite nanoparticles, multiple emulsion method.

Биоразлагаемые полимеры являются перспективными материалами для изготовления современных носителей лекарственных веществ, для создания эндопротезов органов, имплантатов, в качестве подложки для выращивания клеток. Однако при разложении полимера происходит повышение кислотности среды, что приводит к воспалениям и отторжению имплантата. Данную проблему можно решить путем создания композиционных материалов с неорганическими наполнителями, в том числе и с гидроксиапатитом (ГАП). Наночастицы ГАП могут быть синтезированы в присутствии различных поверхностно-активных веществ (ПАВ): Tween 80 [1], Brij 30 [2], цитрата натрия [1, 3], цетилтриметил аммоний бромида [4].

Синтез наночастиц гидроксиапатита. В данной работе наночастицы ГАП получали методом контролируемого осаждения в присутствии ПАВ – додецилсульфата натрия (ДСН) (Fluka, 98%). Методика синтеза наночастиц ГАП в присутствии ПАВ описана нами ранее [1-3]. В качестве источника фосфата был использован 0,06М водный раствор гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 98%), 0,10 М водный раствор

нитрата кальция (Sigma-Aldrich, 96%) был взят в качестве источника Ca^{2+} . Мольное соотношение кальция к фосфору в реакционной смеси было равным 1,67. рН смеси поддерживали постоянным и равным 10 с помощью 1М водного раствора NaOH. Концентрация ДСН в системе составляла от 0,05 М до 0,15 М. Полученная суспензия подвергалась старению в течение 24 ч при комнатной температуре. Затем осадок центрифугировали, промывали дистиллированной водой и сушили в муфельной печи при температуре 120°C в течение 1 ч.

Получение полимерных микрокапсул. Микрокапсулы из биоразлагаемого полимера ПКЛ получали методом множественной эмульсии. В качестве дисперсионной среды первичной эмульсии В/М был взят 4 мас.% раствор ПКЛ в дихлорметане объемом 10 мл. Для стабилизации эмульсии В/М в полученный раствор предварительно добавляли 400 мкл ПАВ сорбитан моноолеата (Span 80, ГЛБ 4,3). В качестве дисперсной фазы использовали 2 мл водной дисперсии наночастиц ГАП (2 мас.%). Дисперсию ГАП добавляли в органическую фазу со скоростью 1 мл/мин при помощи перистальтического насоса при перемешивании с

помощью гомогенизатора со скоростью 10000 об/мин в течение 5 мин. Затем полученную эмульсию добавляли к 30 мл водного раствора 0,01М ДСН, перемешивали на верхнеприводной мешалке со скоростью 400 об/мин в течение 4 ч для формирования эмульсии В/М/В. В течение данного времени дихлорметан постепенно испарялся, происходило образование микрокапсул. Затем полученные микрокапсулы подвергали лиофильной сушке в течение 3 ч для полного удаления растворителя.

Влияние концентрации додецилсульфата натрия на размер наночастиц гидроксиапатита. Размер и морфологию наночастиц ГАП изучали по микрофотографиям, полученным с помощью просвечивающего электронного микроскопа. В отсутствие ПАВ получали наночастицы ГАП со средней длиной 200-300 нм. В присутствии 0,05М ДСН длина наночастиц ГАП составила 100-150 нм (Рис. 1А).

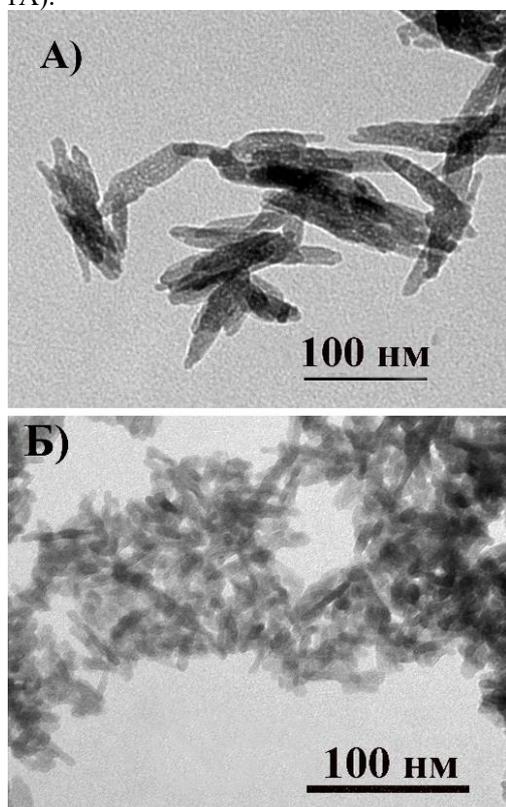


Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии наночастиц ГАП, синтезированных при концентрации А) 0,05М; Б) 0,15М ДСН

С повышением концентрации ПАВ до 0,1М длина наночастиц снижалась до 50-80 нм. Дальнейшее увеличение концентрации ДСН до 0,15М привело к уменьшению длины наночастиц до 20-30 нм. На рисунке 1Б представлена микрофотография наночастиц ГАП, синтезированных при концентрации ДСН 0,15 М.

Полученные микрокапсулы из ПКЛ с добавлением наночастиц ГАП исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Наличие ГАП подтверждали методом энергодисперсионного микроанализа. Внешний вид микрокапсул из биоразлагаемого полимера с наночастицами ГАП представлен на рисунке 2.

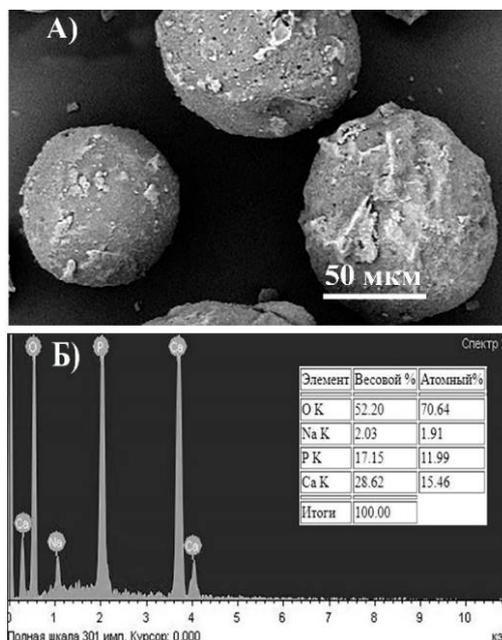


Рис. 2. А) СЭМ-микрофотография микрокапсул из поликапролактона с наночастицами ГАП; Б) Энергодисперсионный спектр микрокапсул

Размер микрокапсул составил 80-100 мкм. Результаты энергодисперсионного микроанализа представлены на рисунке 2Б. Соотношение Са/Р составило 1,67, что близко по значению природному ГАП.

Таким образом, было показано, что ДСН может быть использован при синтезе наночастиц ГАП для регулирования их размера. Полученные микрокапсулы из биоразлагаемого полимера с наночастицами ГАП могут быть использованы в качестве носителей лекарственных веществ непосредственно в костную ткань.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61., № 6. – С. 710–716
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита, стабилизированных Vrij 30 // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 12 (181) – С. 46-48
3. Фадеева Е.Ю., Леткин Е.А., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 6 (165) – С. 128-129
4. Фадеева Е.Ю., Леткин Е.А., Королева М.Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в присутствии цетилтриметиламмоний бромида // V Международная конференция-школа по химической технологии. – 2016. – С. 314-316

УДК 544.018.4:661.741:544.022.56

Казимилова Т.С., Матвеева А.Г., Юртов Е.В.

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ЛИОТРОПНОГО ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА НА ОСНОВЕ БИС-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ) СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ И ЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Казимилова Татьяна Сергеевна, студент 4 курса факультета информационных технологий и управления, e-mail: tanyushka.kazimirova@yandex.ru;

Матвеева Айнура Гашамовна, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., член корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследование структуры лиотропных жидких кристаллов является актуальным направлением современной науки. В настоящей работе исследованы лиотропные ЖК на основе бис-(2-этилгексил) сульфосукцината натрия (АОТ). В результате работы было определено, что структура лиотропных жидких кристаллов влияет на их электрические свойства.

Ключевые слова: лиотропные жидкие кристаллы, бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия, АОТ, проводимость лиотропных жидких кристаллов, импедансная спектроскопия

THE CORRELATION BETWEEN THE STRUCTURE OF LYOTROPIC LIQUID CRYSTALS BASED ON BIS-(2-ETHYLHEXYL) SULFOSUCCINATE SODIUM AND ITS ELECTRICAL PROPERTIES

Kazimirova T.S., Matveeva A.G., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The study of the structure of liotropic liquid crystals is an actual direction of modern science. In this paper liotropic LC based on bis-(2-ethylhexyl) sodium sulfosuccinate (AOT) was studied. As a result, it was determined that the structure of liotropic liquid crystals affects their electrical properties.

Keywords: lyotropic mesomorphous bodies, bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate of sodium, AOT, conduction of lyotropic mesomorphous bodies, impedance spectroscopy.

Введение

Исследования, которые проводились в последние годы [1-3] показали, что лиотропные жидкие кристаллы могут выступать в качестве электролита в перезаряжаемых источниках тока, поскольку способны проводить ток наравне с типичными жидкими электролитами [4]. Таким образом, возникает необходимость подробного исследования электрических свойств лиотропных жидких кристаллов, в частности, взаимосвязи их структуры с электрическими свойствами. В связи с этим, в качестве объекта исследования была выбрана система «бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия – вода», которая, согласно литературе [5,6], может образовывать три разные по своей структуре жидкокристаллические фазы: ламеллярную, кубическую и обратную гексагональную.

Экспериментальная часть

В ходе работы были приготовлены образцы, содержащие 70%, 82% и 90% бис(2-этилгексил) сульфосукцината натрия (АОТ, 96%, ACROS ORGANICS). Эти составы отвечали ламеллярной, кубической и обратной гексагональной жидкокристаллическим фазам соответственно. Все образцы были исследованы с помощью поляризационного оптического микроскопа (AxioStarplus для наблюдения в проходящем свете (Carl Zeiss, Германия) с цифровой фотокамерой марки Canon) для подтверждения наличия жидкокристаллической фазы. На рис. 1 (а, б) приведены полученные в поляризованном свете изображения структур для ламеллярной (70%) и обратной гексагональной (90%) ЖК фаз. Кубическая фаза не обладает двойным лучепреломлением, поэтому, в поляризованном свете текстура не просматривается.

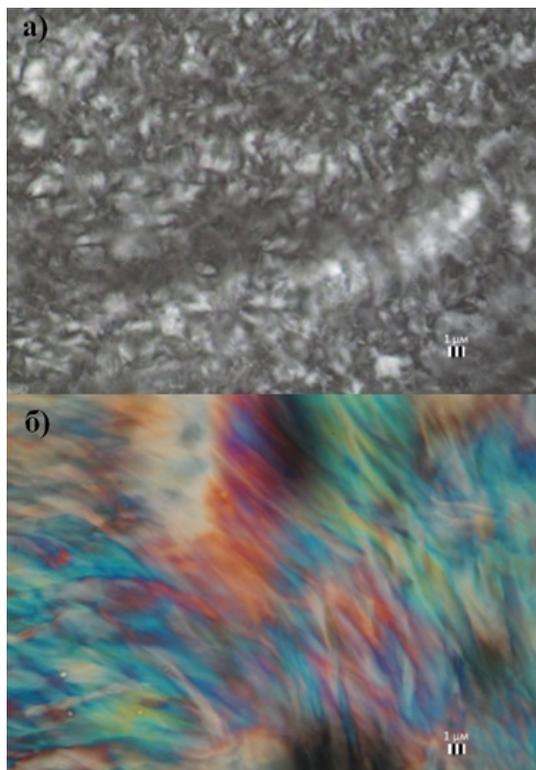


Рис. 1. Изображения образца «АОТ - вода», полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа. Слева – ламеллярная фаза (70% ПАВ), справа – обратная гексагональная фаза (90% ПАВ).

Для исследования электрических свойств жидких кристаллов был использован метод импедансной спектроскопии. Данный метод позволяет получить данные о протекающих в образце электрических процессах. Он основан на изменении зависимости импеданса от частоты переменного тока. Результатом такого исследования является годограф (диаграмма Найквиста), который представляет зависимость мнимого сопротивления от действительного сопротивления. [7]. По форме годографа и его расположению в координатных осях, можно сделать предположение о происходящих в образце процессах. Описать годограф можно как математически, так и с использованием численных методов, в частности, методом эквивалентных электрических схем. Поскольку исследуемая система является многопараметрической, то провести прямой расчет невозможно. Таким образом, мы использовали метод эквивалентных электрических схем, который, помимо диаграммы Найквиста, учитывает также и другие зависимости (полного импеданса от частоты тока и тангенса угла диэлектрических потерь от частоты тока) [7]. Подбор эквивалентных электрических схем проводился с использованием программы ZView (Scribner Associates Incorporated).

Измерения проводились стандартным методом в диапазоне частот 500 кГц – 1 Гц, при амплитуде колебаний в 155 мВ и при 23°C, с помощью импедансметра Z-500P (ООО «Элинс», г. Черноголовка). Все диаграммы включали утолщенные полуокружности (рис. 2) и были смоделированы одной эквивалентной электрической

схемой. На рис. 2 представлен годограф для ламеллярного жидкого кристалла (70% ПАВ).

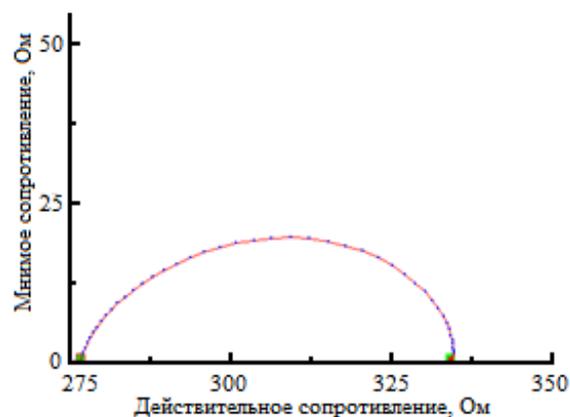


Рис. 2. . Годограф (диаграмма Найквиста) для образца «АОТ - вода» 70% ПАВ, ламеллярный ЖК.

Для исследования использовалась четырехэлектродная ячейка, откалиброванная с помощью 0,1 М раствора хлорида калия. Константа ячейки составила 2,35 см⁻¹. На рис. 3 представлена эквивалентная электрическая схема, описывающая данный тип диаграмм Найквиста. Она состоит из объемного сопротивления по переносу заряда R₁ [Ом] и последовательно соединенного с ним постоянного фазового элемента CPE, который описывает наличие двойного электрического слоя на границе раздела фаз и его емкость, ограничиваемую диффузионными затруднениями. Постоянный фазовый элемент шунтирован сопротивлением переносу заряда через двойной электрический слой R₂, [Ом], образующийся на границе раздела фаз.

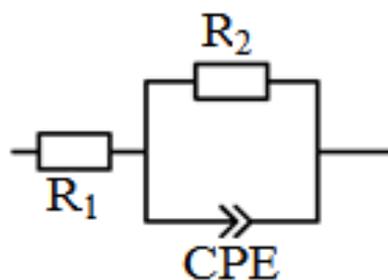


Рис. 3. . Эквивалентная электрическая схема, описывающая годограф для образца «АОТ - вода» для ламеллярной, кубической и обратно-гексагональной фазы.

В таблице 1 приведены значения удельной проводимости для исследуемых жидких кристаллов. Объемная проводимость соответствует объемному сопротивлению R₁, а межфазная проводимость - сопротивлению переносу заряда через двойной электрический слой R₂. Расчет проводимости проводился согласно формуле:

$$\kappa_{\text{уд}} = \frac{k_{\text{эл}}}{R}, [\text{См/см}]$$

Таблица 1. Удельные проводимости жидких кристаллов «АОТ – вода»

Состав ЖК, массовая доля ПАВ, %	Жидкокристаллическая фаза	Объемная удельная проводимость, $\kappa_{об}$, [мСм/см]	Межфазная удельная проводимость, $\kappa_{об}$, [мСм/см]
70	ламеллярная	8,49	38,5
82	кубическая	2,40	6,20
90	обратная гексагональная	12,24	76,16

Согласно представленным результатам, минимальной проводимостью, как объемной, так и межфазной, обладает кубический жидкий кристалл, хотя концентрация носителей заряда в нем является средней из представленных образцов. Для обратного гексагонального ЖК объемная проводимость превышает таковую для ламеллярного ЖК на 30,6%, а межфазная – на 97,8%, т.е. почти в два раза. По сравнению с кубическим ЖК, объемная и межфазная проводимости обратного гексагонального кристалла выше в 4,1 и в 11,3 раза соответственно.

Таким образом, несмотря на максимальное межионного взаимодействие, связанное с максимальной концентрацией носителей заряда, обратный гексагональный ЖК обладает самой высокой проводимостью среди исследованных образцов.

Это позволяет предположить, что структура обратного гексагонального жидкого кристалла способствует снижению энергии активации процесса переноса заряда, катиона натрия в такой структуре движутся по водным «каналам», образованным в матрице из ПАВ.

Так же стоит отметить тот факт, что минимальной проводимостью обладает жидкий кристалл с кубической структурой. Возможно, это происходит вследствие того, что данный тип ЖК обладает самой развитой межфазной поверхностью, что приводит к сильному межионному взаимодействию между катионами натрия, находящимися в водной фазе, и анионами ПАВ, которые составляют структурную кубическую «сетку» жидкого кристалла.

Список литературы

1. Garbovskiy Y., Koval'chuk A., Grydyakina A., Bugaychuk S., Mirnaya T., Klimusheva G.. Electrical conductivity of lyotropic and thermotropic ionic liquid crystals consisting of metal alkanoates // *Liquid Crystals*. – 2007. – V. 34. № 5. P. 599 – 603.
2. А.Г. Матвеева, Е.В. Юртов, Л.А. Проколова. Электрические свойства жидких кристаллов на основе лаурата калия // *Химическая технология*. – 2010. – Т. 11, №12 – С. 711-716.
3. Kuzmin A. V., Yurtov E. V. Liquid crystals of lithium dodecylbenzenesulfonate for electric double layer capacitors // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 187. – P. 98–103.
4. Yoshio Y., Kato T., Mukai T., Yoshizawa M., Ohno H.. Self-assembly of an ionic liquid and a hydroxyl-terminated liquid crystal: anisotropic ion conduction in layered nanostructures // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 2004. – V. 423. – P. 99-108;
5. Rogers, J., & Winsor, P. A. Change in the optic sign of the lamellar phase (G) in the aerosol OT/water system with composition or temperature // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 1969. – V. 30(2). – P.247–257.
6. Kuzmin A., Yurtov E. Electrical conductivity of lyotropic phases of dodecylbenzenesulphonates with Li^+ , Na^+ , and K^+ ions in water // *Liquid Crystals*. – 2015. – V. 42, № 7. – P. 1024-1027.
7. Barsoukov, Evgenij, J. R. M. (2005). Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications-Chapter2. Impedance Spectroscopy, 2005, с. 116.

УДК 54.057

Кузнецова С.А., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР $Fe_3O_4 @ SiO_2$ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ОБОЛОЧКОЙ SiO_2 НА ПОВЕРХНОСТИ Fe_3O_4 И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

Кузнецова Светлана Александровна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии,
e-mail: fleur96@list.ru;

Зайцева Мария Павловна, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурадова Айтан Галандар кызы, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, кандидат химических наук;

Юртов Евгений Васильевич, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии, профессор, член-корр. РАН, доктор химических наук;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе, было исследовано влияние концентрации тетраэтоксисилана на толщину оболочки SiO_2 и проведено исследование магнитных свойств полученных наноструктур $Fe_3O_4 @ SiO_2$. Было выявлено, что для частиц $Fe_3O_4 @ SiO_2$ с ядром 23 нм толщина оболочки увеличивается от 4 до 24 нм при увеличении концентрации ТЭОС от 0,005 М до 0,06 М, а для частиц с ядром 100 нм – от 7 до 22 нм. Было показано, что коэрцитивная сила покрытых наночастиц также увеличивается по сравнению с непокрытыми. что говорит об усилении взаимодействий на границе «магнитное ядро» – «немагнитная оболочка» (SiO_2).

Ключевые слова: оксид железа, наночастицы, наноструктуры, магнитные наночастицы

PREPARATION OF $Fe_3O_4 @ SiO_2$ NANOSTRUCTURES WITH A CONTROLLED SiO_2 SHELL ON THE SURFACE OF Fe_3O_4 AND THE STUDY OF THEIR MAGNETIC PROPERTIES

Kuznetsova S.A., Zaytseva M.P., Muradova A.G., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of tetraethoxysilane concentration on the SiO_2 shell thickness and magnetic properties of $Fe_3O_4 @ SiO_2$ was investigated. It was found that the thickness of the shell increases from 4 to 24 nm with an increase in the concentration of TEOS from 0.005 M to 0.06 M (core 23 nm), and from 7 to 22 nm for the core 100 nm. It was shown that the coercive force of coated nanoparticles increases, which indicates the strengthening of interactions at the boundary "magnetic core" (Fe_3O_4) - "non-magnetic shell" (SiO_2).

Keywords: iron oxide, nanoparticles, nanostructures, magnetic nanoparticles

Наночастицы Fe_3O_4 вызывают широкий интерес для применения в различных отраслях. В биомедицине в качестве носителей лекарственных веществ, терапевтических агентов; в микробиологии – для разделения биомолекул. Также наночастицы оксида железа являются контрастными веществами для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [1].

Для использования наночастиц Fe_3O_4 во многих отраслях они должны быть химически устойчивыми и биосовместимыми [2]. Для удовлетворения этих требований были обнаружены различные типы материалов, которые будут использоваться в качестве материалов для покрытия наночастиц Fe_3O_4 , включая полимеры, металлы, неметаллы, оксиды металлов, оксиды неметаллов и сульфиды.

Анализ литературных источников показал, что в большинстве случаев в качестве неорганических покрытий применяют оксид кремния. Это объясняется тем, что такого рода покрытия имеют ряд преимуществ, а именно:

- обеспечивают седиментационную устойчивость магнитных наночастиц в растворе;

- способствуют предотвращению межчастичных взаимодействий, приводящих к агрегации;
- обеспечивают хорошую биосовместимость;
- могут связывать биологические молекулы и другие лиганды с поверхностью наночастиц.

Образование оболочки из диоксида кремния на поверхности наночастиц по методу Штобера заключается в гидролизе с последующей поликонденсацией алкоксисилановых групп в водно-спиртовом растворе. В качестве катализатора данного процесса выступает гидроксид аммония [3]. Толщину кремниевой оболочки можно легко контролировать, регулируя концентрации аммония и тетраэтоксисилана [4, 5].

В статье [4] было установлено, что оболочка из диоксида кремния на поверхности частиц Fe_3O_4 может влиять на магнитные свойства наночастиц Fe_3O_4 . Так же, в работах [2, 6] доказали, что с увеличением толщины оболочки намагниченности насыщения уменьшаются. Снижение намагниченности насыщения является результатом увеличения силикатного компонента. Перед нами

стояла задача изучить влияние толщины оболочки на поверхности Fe_3O_4 на магнитные свойства наноструктур $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, а именно на изменение коэрцитивной силы и удельной намагниченности.

Целью работы являлось исследование влияния концентрации ТЭОС на толщину оболочки SiO_2 для наночастиц Fe_3O_4 различных размеров. Синтез заключался в следующем: получали наночастицы Fe_3O_4 методом осаждения с последующим термостатированием [7]. Далее к 0,045 г полученных НЧ Fe_3O_4 добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС), который является прекурсором оболочки SiO_2 . Концентрации ТЭОС составляли :0,005 М, 0,01 М, 0,03 М, 0,06 М. Диспергировали в водно-спиртовом растворе (с этиловым спиртом). Добавляли 2,5 мл NH_4OH для поддержания щелочной среды. Полученную суспензию ставили перемешиваться на верхнеприводную мешалку на 24 часа (700-1100

об/мин). Осадок отделяли магнитом, промывали многократно бидистиллированной водой и сушили при комнатной температуре.

Толщину оболочки исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (Рис. 1). В результате было выявлено увеличение средней толщины оболочки с увеличением концентрации ТЭОС. Для наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с ядром 23 нм толщина оболочки SiO_2 увеличивается от 4 до 24 нм при увеличении концентрации ТЭОС от 0,005 М до 0,06 М, а для частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с ядром 100 нм – от 7 до 22 нм (рис. 2). Проведен анализ магнитных свойств порошков наночастиц Fe_3O_4 и Fe_3O_4 покрытых оболочкой SiO_2 . Полевые зависимости намагниченности насыщения для нанопорошков Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (ядро 100 нм) представлены на рисунке 3.

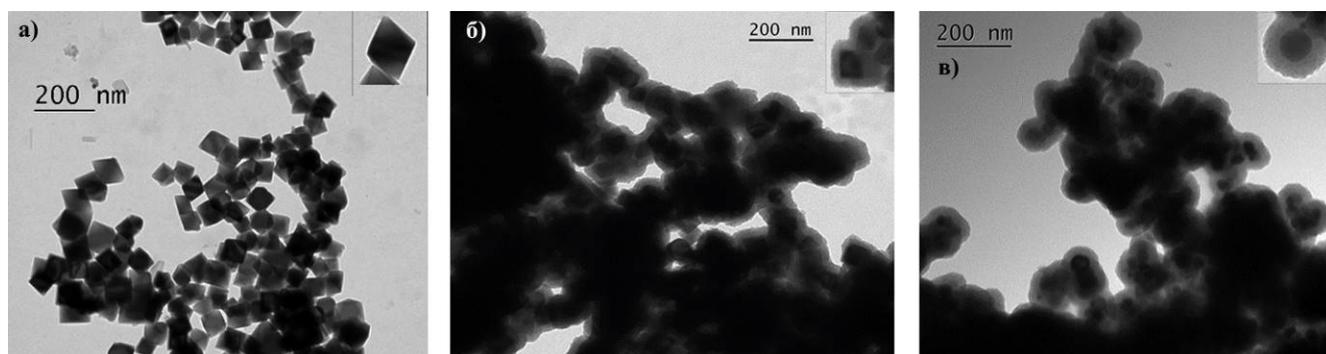


Рис. 1 ПЭМ-изображения наночастиц а) Fe_3O_4 100 нм б) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с ядром 100 нм в) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ с ядром 23 нм

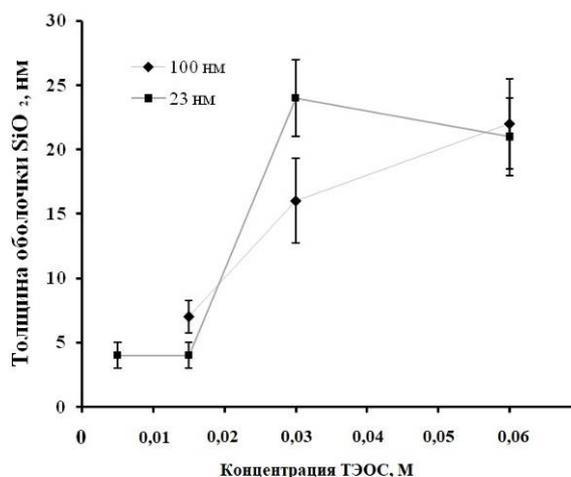


Рис. 2 Зависимость толщины SiO_2 оболочки от концентрации ТЭОС для образцов со средним размером ядра 23 и 100 нм

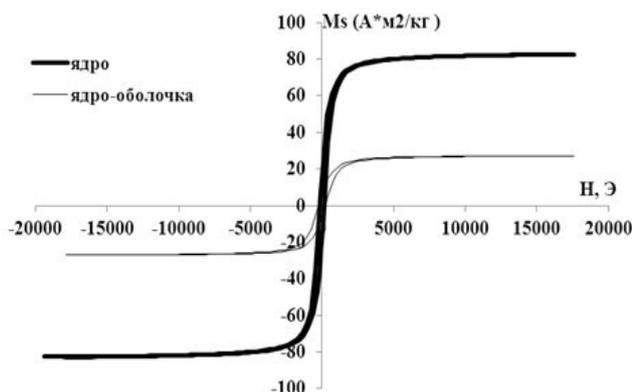


Рис.3 Полевые зависимости намагниченности насыщения для нанопорошков Fe_3O_4 и $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ (ядро 100 нм)

Нанопорошок Fe_3O_4 проявляет магнитотвёрдые свойства, о чем свидетельствует наличие у него заметной коэрцитивной силы ($H_c = 150$ Э). При этом его удельная намагниченность σ в поле 1.8 Тл составляет $86 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$.

Анализ соответствующих гистерезисных характеристик нанопорошка Fe_3O_4 покрытого оболочкой SiO_2 показывает, что для него характерно, во-первых, повышение коэрцитивной силы по сравнению с непокрытыми порошками (H_c увеличивается от 150 Э до 240 Э), что говорит об усилении взаимодействий на границе «магнитное ядро» (нестехиометрический магнетит)–«немагнитная оболочка» (SiO_2), а, во-вторых, снижение удельной намагниченности в поле 1.8 Тл (σ уменьшается с $86 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ до $60 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$) – кажущийся эффект, обусловленный невозможностью точного определения и исключения из массы образца массы немагнитной фазы SiO_2 .

Список литературы

1. Avedian N. et al. pH-sensitive biocompatible mesoporous magnetic nanoparticles labeled with folic acid as an efficient carrier for controlled anticancer drug delivery // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2018. – Т.44. – №. 37. – С.1773-2247.

2. Hui C. et al. Core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles synthesized with well-dispersed

hydrophilic Fe_3O_4 seeds // *Nanoscale*. – 2011. – Т. 3. – №. 2. – С. 701-705.

3. Гребенников И.С., Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Савченко А.Г., Юртов Е.В. // Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых учёных "Химическая технология функциональных наноматериалов" (Москва, 30 ноября - 1 декабря 2017 г.). – Москва, 2017. – С.88-89.

4. Liu F. et al. Synthesis, characterization, and application of $\text{F}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2\text{-NH}_2$ nanoparticles // *RSC Advances*. – 2015. – Т. 5. – №. 23. – С. 18128-18136.

5. Зайцева М.П., Мурадова А.Г., Юртов Е.В., Савченко А.Г., Сидельников Н.К., Гребенников И.С. // XII Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2016 (Москва, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 18-20 октября 2016 г.). – Москва, 2016. – С.20-21.

6. Larumbe S. et al. Effect of a SiO_2 coating on the magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2012. – Т. 24. – №. 26. – С. 266007.

7. Muradova A. G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe_3O_4 nanoparticles obtained by ageing method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Т. 509. – С. 229-234.

УДК 549.753.1

Лёткин Е.А., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРАХ Brij 30

Лёткин Евгений Алексеевич, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Каракатенко Елена Юрьевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: eyrfad@gmail.com
Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;
Юртов Евгений Васильевич, член-корр. РАН, д.х.н., заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе обсуждается влияние неионогенного поверхностно-активного вещества полиоксиэтилен(4)лаурилового эфира (Brij 30) на размер и морфологию наночастиц гидроксиапатита, полученных методом контролируемого осаждения в водной фазе. Были определены критические концентрации мицеллообразования и область существования лиотропных структур поверхностно-активного вещества при температуре синтеза и в присутствии электролита CaCl_2 . Предполагается, что присутствие несферических мицелл в реакционной системе оказывает влияние на размер и морфологию наночастиц гидроксиапатита.

Ключевые слова: наночастицы гидроксиапатита, полиоксиэтилен(4)лауриловый эфир, Brij 30, критическая концентрация мицеллообразования, жидкие кристаллы

SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES IN MICELLAR SOLUTIONS OF Brij 30

Letkin E.A., Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of a nonionic surfactant polyoxyethylene (4) lauryl ether (Brij 30) on the size and morphology of hydroxyapatite nanoparticles was discussed. Critical concentrations of micelle formation and the existence region of the lyotropic liquid crystals at the synthesis temperature and in the presence of CaCl_2 were determined. As an assumption, the presence of nonspherical micelles in the reaction system affected the size and morphology of the hydroxyapatite nanoparticles.

Keywords: hydroxyapatite nanoparticles, polyoxyethylene(4)lauryl ether, Brij 30, critical micelle concentration, liquid crystals

Наночастицы гидроксиапатита (ГАП) широко используются в медицине и фармацевтике в качестве биоактивного компонента. Также наночастицы ГАП рассматриваются в качестве перспективного биосовместимого носителя лекарственных средств. Исследования показали, что размер влияет на биологическую активность ГАП. Однако получение наночастиц ГАП с заранее заданным размером и морфологией остается актуальной практической задачей. В настоящее время существуют различные методы получения ГАП: механохимической активации, золь-гель, микроэмульсионный и микроволновый синтезы, сонохимический, гидротермальный, метод контролируемого осаждения и т.д. [1]. Последний является наиболее простым и экономически выгодным, а также позволяет контролировать размер и морфологию получаемых наночастиц путем добавления модифицирующих добавок – поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров и т.д. [2-4].

В водной среде при критической концентрации мицеллообразования (ККМ_1) происходит образование мицелл, состоящих из сферических агрегатов молекул ПАВ. При увеличении концентрации ПАВ сферическая форма искажается, и мицеллы принимают дискообразную,

цилиндрическую, палочкообразную, пластинчатую формы. При повышении концентрации молекулы ПАВ способны образовывать жидкокристаллические структуры. Такие системы способны выступать в качестве мягких шаблонов (“soft-template”) для синтеза наночастиц, ограничения их размера и формы. На величину ККМ_1 и ККМ_2 неионогенного ПАВ оказывает влияние температура и присутствие электролитов.

Ранее нами были синтезированы наночастицы ГАП методом контролируемого осаждения в присутствии различной концентрации неионогенного ПАВ полиоксиэтилен(4)лаурилового эфира (Brij 30) [2]. Целью настоящей работы являлся анализ влияния структур ПАВ в водной среде на размер и морфологию наночастиц ГАП. Были определены критические концентрации мицеллообразования и диапазон концентрации образования жидкокристаллических структур ПАВ при условиях синтеза: при температуре 40°C в присутствии $0,03 \text{ M CaCl}_2$. Критическую концентрацию мицеллообразования определяли методом солюбилизации красителя - Судана III с помощью УФ-спектрофотометра Cary 50 [5]. Образцы готовили путем смешивания ПАВ с водным раствором электролита. Растворы помещали

в водяной термостат на 24 ч при температуре 40°C для установления равновесия. На рисунке 1 представлена зависимость оптической плотности от концентрации Brij 30.

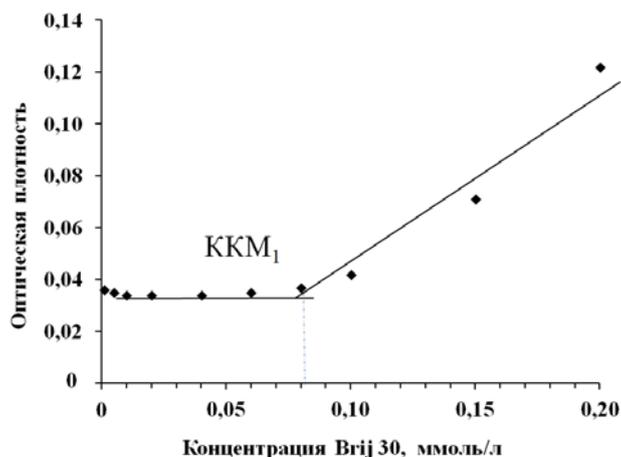


Рис. 1. Зависимость оптической плотности при длине волны 400 нм от концентрации Brij 30 в 0,03 М водном растворе CaCl₂ при солюбилизации Судана III при температуре 40°C

При низкой концентрации Brij 30 не происходило образование мицелл в водной фазе, поэтому не происходило растворения масластворимого красителя. При концентрации сверх ККМ₁ происходило образование сферических мицелл, в ядре которых солюбилизировался краситель, и наблюдалось окрашивание раствора. Значение ККМ₁ в 0,03 М растворе CaCl₂ составило $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Вторую критическую концентрацию мицеллообразования определяли на основании зависимости показателя преломления от концентрации Brij 30 (Рис. 2). Показатель преломления определяли с помощью рефрактометра ИРФ454Б2М. ККМ₂ для Brij 30 составила 0,04 М.

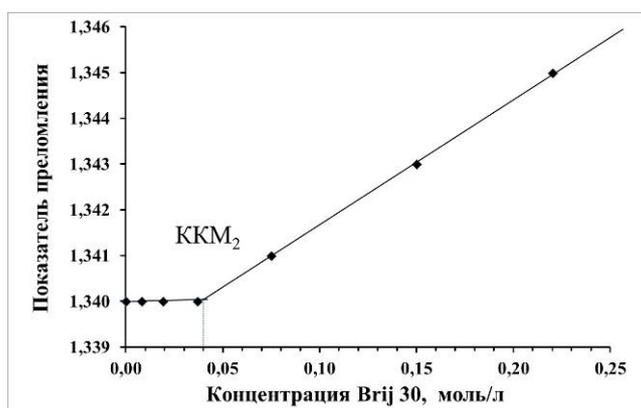


Рис. 2. Зависимость показателя преломления от концентрации Brij 30 в 0,03 М растворе CaCl₂ при температуре 40°C

Жидкокристаллические структуры в условиях синтеза обнаруживали с помощью поляризационного микроскопа. Установлено, что жидкие кристаллы в условиях синтеза образовывались в области концентрации от 1,6 до 2,2 М (Рис. 3).

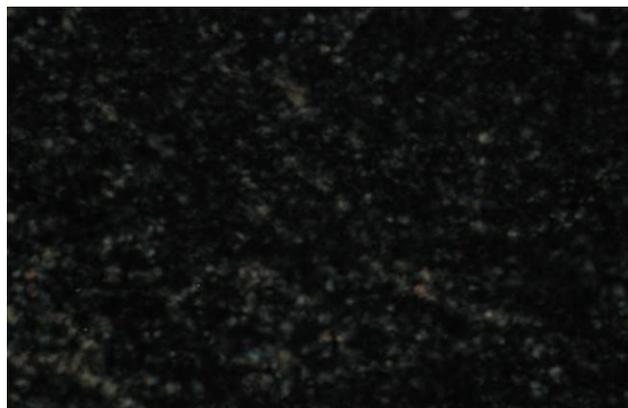


Рис. 3. Фотография жидкокристаллической структуры, образованной при концентрации Brij 30 равной 1,6 М в 0,03 М растворе CaCl₂ при температуре 40°C, полученная с помощью поляризационного микроскопа

Синтез наночастиц ГАП проводился при концентрации Brij 30 от 0,05 до 0,25 М [2]. Данные концентрации находятся в диапазоне от ККМ₂ до образования жидких кристаллов. В данном случае в системе могут находиться дискообразные, цилиндрические или червячнообразные мицеллы.

При концентрации ПАВ близкой к ККМ₂ (0,05 М) происходило образование пластинчатых частиц неправильной формы размером от 40 до 150 нм, которые образовывали агрегаты размером в несколько микрометров. Необходимо отметить, что ПАВ адсорбировалось на поверхности наночастиц ГАП, тем самым концентрация Brij 30 в растворе снижалась. Образование смешанных наночастиц может объясняться присутствием мицелл различной формы при переходной концентрации ПАВ.

При концентрации Brij 30 в два раза превышающей ККМ₂ (0,10 М) получали нанопластины размером от 30 до 90 нм, которые в свою очередь агрегировали. Превышение ККМ₂ в 4 раза (0,15 М) привело к образованию зерноподобных наночастиц ГАП со средним размером 35 нм (Рис. 4), что может быть связано с присутствием дискообразных мицелл в системе.

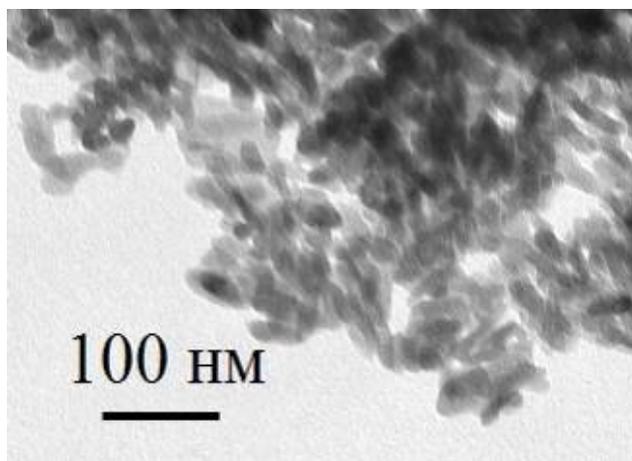


Рис. 4. ПЭМ-микротография наночастиц ГАП, синтезированных в присутствии 0,15 М Brij 30 [2]

Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ до значений равных 0,20 М и 0,25 М привело к преимущественному росту кристаллов ГАП вдоль с-оси и образованию наностержней диаметром около 10 нм, и средней длиной 50 и 80 нм, соответственно. Морфология наночастиц ГАП в зависимости от концентрации ПАВ при синтезе показана в таблице 1.

Таблица 1. Размер и морфология наночастиц ГАП, полученных в присутствии различной концентрации Brij 30

Концентрация Brij 30, М	Форма наночастиц	Размер наночастиц, нм
0,05	Пластинчатая	40-150
0,10	Пластинчатая	30-90
0,15	Зерноподобная	30-50
0,20	Стержнеобразная	Длина 40-60
0,25	Стержнеобразная	Длина 70-90

Необходимо отметить, что использование ПАВ в качестве темплата не оказывало влияния на состав полученных образцов. Результаты ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа свидетельствовали об образовании чистой фазы ГАП без примеси ПАВ [2].

Таким образом, были определены критические концентрации мицеллообразования и области существования жидкокристаллических структур для неионогенного ПАВ Brij 30. Синтез наночастиц ГАП производился в присутствии мицелл несферической формы, что могло оказать влияние на размер и морфологию наночастиц.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. - № 6. - С. 710–716
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита, стабилизированных Brij 30 // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 12 (181) – С. 46-48
3. Фадеева Е.Ю., Леткин Е.А., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. – 2015. – Т. 29, № 6 (165) – С. 128-129
4. Фадеева Е.Ю., Леткин Е.А., Королева М.Ю. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в присутствии цетилтриметиламмоний бромида // V Международная конференция-школа по химической технологии. – 2016. – С. 314-316
5. Наговицына Т. Ю., Королёва М. Ю. Влияние концентрации Brij 30 на скорость остальдова созревания в наноземлях // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 8 (124). – С. 23-27

УДК 54.057

Максимова В.В., Дженлода Р.Х., Шкинев В.М.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ВОДНЫХ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Максимова Валерия Владимировна, студентка 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: mvd0603@gmail.com;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Дженлода Рустам Харсанович, научный сотрудник, лаборатория концентрирования, Институт геохимии и аналитической химии В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,

Шкинев Валерий Михайлович, д.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник, лаборатория концентрирования, Институт геохимии и аналитической химии В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

В работе приведены результаты исследований наночастиц диоксида титана. Частицы получены синтезом на границе раздела двух фаз в системе полиэтиленгликоль-сульфат аммония. Изучены зависимости размеров частиц от концентрации гидроксида натрия и молекулярной массы полиэтиленгликоля

Ключевые слова: диоксид титана, двухфазные системы, синтез наночастиц.

SYNTHESIS OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES IN AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS OF POLYETHYLENE GLYCOL-AMMONIUM SULFATE

Maksimova VV, Dzhenloda R.Kh.*, Shkiniev V.M.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The results of the investigation of the preparation of titanium dioxide nanoparticles are given in the work. The particles were synthesized at the interface between two phases of the water-polymer system. Dependences of the particle sizes on the synthesis temperature, sodium hydroxide concentration and the molecular weight of polyethylene glycol were studied.

Keywords: titanium dioxide, two-phase systems, synthesis of nanoparticles.

Введение

Диоксид титана (TiO₂) - широко применяемый в промышленности и медицине материал, благодаря стабильности его химической структуры, физических, оптических и электрических свойств, биосовместимости. Его фотокаталитические свойства были использованы в различных природоохранных целях для удаления загрязняющих веществ, как из воды, так и из воздуха. Фотокаталитические системы на основе диоксид титана используются для разложения нежелательных и токсичных органических соединений [1], уничтожения вредных бактерий [2]. Уникальной особенностью фотокаталитического процесса является то, что он разрушает загрязняющие вещества и вредные органические соединения на простые молекулы, такие как углекислый газ и вода.

Известно большое количество методов получения диоксид титана, наиболее распространёнными методами являются: золь-гель, микроволновой, микроэмульсионный метод. В золь-гель процессе коллоидная суспензия или золь образуются в результате гидролиза и реакции полимеризации из предшественников, которыми обычно выступают неорганические соли металлов или металлорганические соединения, такие как

алкоксиды металлов. Полимеризация и удаление растворителя приводят к переходу частиц из жидкого золь в твердую фазу геля. Данный метод позволяет достичь снижения энергозатрат. Добиться высокой степени чистоты продуктов на всех стадиях синтеза при минимуме затрат. Однако, метод не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их параметры анизотропии. Микроволновой синтез основан на обработке материала СВЧ излучением с диапазоном частот от 900 до 2450 МГц. К достоинствам данного метода можно отнести: проникновение излучения в объем обрабатываемого вещества, равномерный нагрев, высокую скорость, возможность осуществления избирательного нагрева, инерционность нагревания. Недостатки микроволновой обработки - сложность измерения температуры и опасность возникновения локальных перегревов. Микроэмульсионный метод включает водные растворы прекурсора и осадителя, к которым добавляют смесь масла и мицелл, после чего получается обратная эмульсия. Недостатками метода являются необходимость применения органических реактивов, которые оказывают сильное влияние на процесс кристаллизации. В зависимости от природы и концентрации они могут изменять скорость образования и роста зародышей новой фазы,

распределение частиц по размерам, а также форму кристалла. Недостатками данного метода является также применение дорогостоящих поверхностно-активных веществ и недостаточная изученность химической кинетики в нанореакторах. Преимуществами данного метода является экологическая безопасность, простота и возможность получения однородных по размерам нанокристаллических оксидов.

Ранее был предложен метод получения нано- и микрочастицы оксида железа и оксида цинка [3] в двухфазных водно-полимерных системах. Системы на основе водорастворимых полимеров имеют ряд преимуществ перед традиционными методами получения частиц. Среди них способность растворять экстрагируемые гидрофильные соединения, проводимость экстрактов и тот факт, что содержание соли в фазе ПЭГ и плотность фазы уменьшаются с общим содержанием соли в системе. Твердые частицы могут быть получены только при определенной последовательности введения реагентов в экстракционную систему. Целью исследования являлось развитие метода синтеза микро и наночастиц диоксида титана в двухфазных водно-полимерных системах.

Методика эксперимента

Двухфазная система состоит из 50% раствора полиэтиленгликоля (ПЭГ) (Fluka) 0,1 М раствора соли оксидсульфат титана (TiOSO_4) (SIGMA-ALDRICH), в качестве исходного компонента получения диоксида титана и 40% раствора соли сульфата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (Вектон) раствора осадителя гидроксида натрия (NaOH) (КОМПОНЕНТ-РЕАКТИВ). К 10 мл раствора ПЭГ добавили 10 мл $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, перемешали. Поместили в центрифугу (СМ-6М) на 5 минут 1500 об/мин. От полученной эмульсии отобрали 10 мл фазы ПЭГ в пробирки. Добавили 10 мл 0,1 М раствора TiOSO_4 в H_2SO_4 . Перемешивание осуществляли на шейкере (Skyline A20 (ELMI S-3.02.20L)) при скорости «3» в течение 10 минут. Производили отбор 10 мл солевой фазы. Затем добавляли 10 мл раствор NaOH . Перемешивание осуществлялось на шейкере при скорости «3» в течение 10 минут. Смешивали полученные растворы.

На границе раздела фаз было отмечено образование белого осадка. В фазе ПЭГ и на дне пробирки так же выпал осадок. Центрифугировали осадки 10 минут при скорости 3000 об/мин. Фазы становятся прозрачными и весь осадок выпадает на дно пробирки. Чтобы получить микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа, осадки следует прокалить, чтобы удалить органический слой ПЭГ. Осадки прокаливали в муфельной печи 3 часа при температуре 500 °С.

Результаты экспериментов и вывод

На рис.1 представлен общий вид двухфазных водно-солевых систем (полиэтиленгликоль-сульфат аммония) без осадка (1) и с осадком диоксида титана(2).

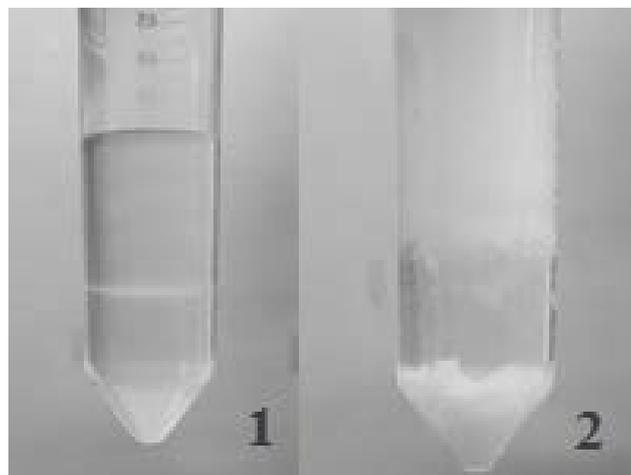


Рис.1. Фотографии двухфазных водно-солевых систем (полиэтиленгликоль-сульфат аммония) без осадка (1) и с осадком диоксида титана(2)

Было изучено влияние молекулярной массы ПЭГ (ПЭГ -3000, ПЭГ -4000, ПЭГ -10000, ПЭГ -12000 и концентрации NaOH ($c=0,02, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$) на размер синтезированных наночастиц TiO_2 .

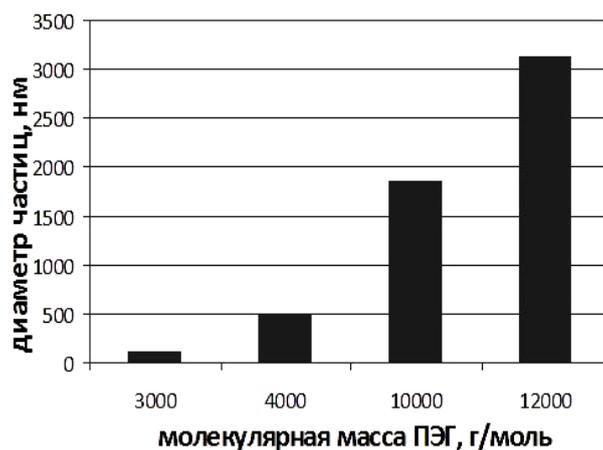


Рис.2. Влияние молекулярной массы ПЭГ на размер полученных в двухфазных водно-солевых системах (полиэтиленгликоль-сульфат аммония)

Было показано, что с увеличением молекулярной массы ПЭГ в системе синтеза происходит увеличение размера частиц (рис 2).

Изучение влияния концентрации NaOH ($c=0,02, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$) на размер синтезированных наночастиц TiO_2 показал, что с увеличением концентрации NaOH размер частиц уменьшается для всех изученных ПЭГ различной молекулярной массы.

Полученные наночастицы диоксида титана были изучены методом сканирующей микроскопии для ПЭГ 4000 и концентрации NaOH (0,02 и 0,4 М).

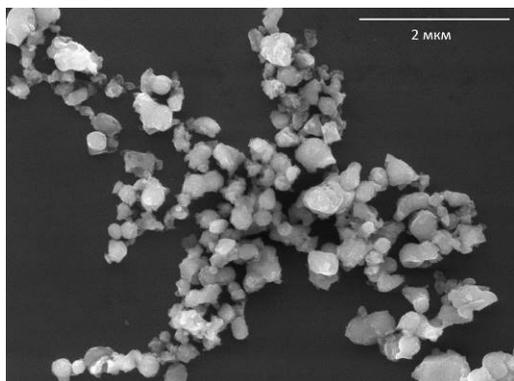


Рисунок 3. Микрофотография (общий вид) диоксида титана, полученного для ПЭГ 4000

Подробные микрофотографии наночастиц диоксида полученные при концентрации NaOH (0,02M) для ПЭГ 4000 приведены рис.4.

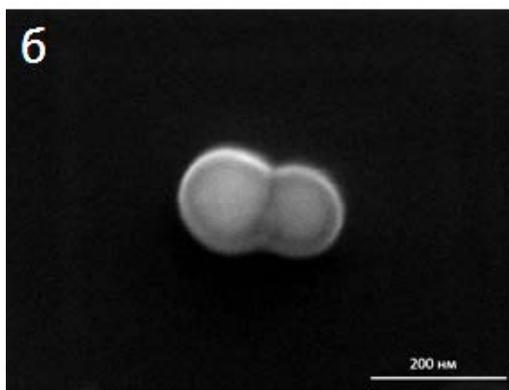
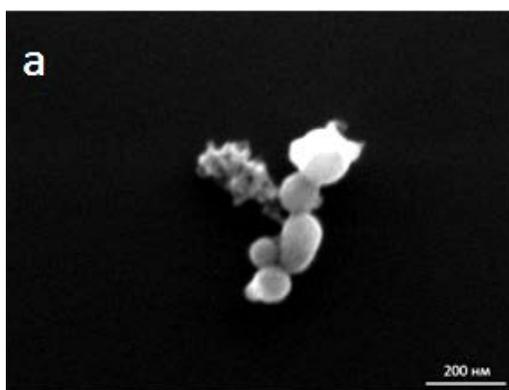


Рисунок 4. Микрофотографии наночастиц диоксида титана ($d=100$ нм) увеличение $\times 500$ (а) и увеличение $\times 294$ (б)

Из сравнения данных, полученных методами динамического светорассеивания и сканирующей микроскопии следует, что получены согласующиеся результаты. Показано, что удается синтезировать наночастицы сферической формы размером от 50 до 250 нм в зависимости от молекулярной массы ПЭГ и концентрации щелочи.

Можно предположить, что синтез наночастиц происходит на границе раздела фаз, где находится однородный ленгмюровский слой из молекул ПЭГ, как это было показано в работе [3]. В этом случае перенос ионов происходит через каналы, и взаимодействие протекает вблизи границ солевого слоя.

Были синтезированы наночастицы диоксида титана размером 50-100 нм на границе раздела фаз ПЭГ- сульфат аммония.

Список литературы

1. Wang Y.-F. Rapid Thermal Synthesis of Nano Titanium Dioxide Powders Using a Plasma Torch // Aerosol and Air Quality Research. - 2013. - С. 2007–2010.
2. Maness P.C., Smolinski S., Blake, D.M. Bactericidal activity of photocatalytic TiO₂ reaction: Toward an understanding of its killing mechanism // Applied and Environmental Microbiology. - 1999. С. 4094–4098.
3. Shkinev V.M., Zakhodyaeva Y.A., Dzheloda R.K. Synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles at the interface of the polyethylene glycol–ammonium sulfate–water extraction system. // Mendeleev Communications. - 2017. - С. 485–486.

УДК 549.753.1

Мельников В.В., Широких С.А., Хасанова Л.Х., Каракатенко Е.Ю., Королёва М.Ю.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА

Мельников Владимир Владиславович, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Широких Сергей Александрович, магистрант 1-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Хасанова Ляйсан Ханифовна, магистрант 2-го года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Каракатенко Елена Юрьевна, аспирант, ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологии; e-mail: eurfad@gmail.com

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе был получен высокопористый материал на основе сополимера стирола и дивинилбензола, содержащий наночастицы гидроксиапатита. Наночастицы были синтезированы методом контролируемого осаждения в присутствии стабилизатора – цитрата натрия. Показано, что в диапазоне мольного соотношения Cit^3/Ca^{2+} от 1,5 до 3,5 средний размер наночастиц гидроксиапатита снижался от 140 до 60 нм. При мольном соотношении $Cit^3/Ca^{2+} = 3,5$ были получены наночастицы гидроксиапатита размером 60-70 нм, которые были использованы для создания композита. Показано, что при добавлении наночастиц гидроксиапатита в дисперсную фазу высококонцентрированной эмульсии, в образующемся полимерном материале они равномерно распределены в областях вблизи границы раздела фаз.

Ключевые слова: *нанокompозит, высокопористый полимер, наночастицы гидроксиапатита, высококонцентрированная обратная эмульсия.*

PRODUCTION OF HIGHLY POROUS POLYMER MATERIALS WITH HYDROXYAPATITE NANOPARTICLES

Melnikov V.V., Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Karakatenko E.Y., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this work, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene) containing hydroxyapatite nanoparticles was obtained. Hydroxyapatite nanoparticles were synthesized by the method of controlled precipitation in the presence a stabilizer - sodium citrate. Sodium citrate influenced the size of nanoparticles, the average nanoparticle size decreased from 140 to 60 nm with increasing stabilizer concentration in the range studied. Hydroxyapatite nanoparticles of 60-70 nm were obtained at a molar ratio of Cit^3 / Ca^{2+} 3.5. These nanoparticles were used in composite. It was shown the hydroxyapatite nanoparticles are regularly spaced in the bulk of the polymer matrix near the interface in the case of nanoparticles introducing into the dispersed phase on the stage of W/O emulsion preparation.

Keywords: *nanocomposite, highly porous polymer, hydroxyapatite nanoparticles, highly concentrated W/O emulsion*

Введение

Гидроксиапатит (ГА), известен своими сорбционными свойствами по отношению к целому ряду катионов и анионов, в том числе к тяжелым металлам и радионуклидам. Кроме того, ГА успешно используется в хроматографии для разделения белков и аминокислот. Для более эффективного использования ГА в качестве адсорбента может быть помещен в пористый полимерный матрикс. Один из методов получения высокопористого полимерного материала основан на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий (доля дисперсной фазы выше 0,74). В качестве дисперсной фазы выступает вода, которую затем удаляют лиофильной или термической сушкой [1]. При этом полученный материал обладает высокой долей

открытых пор, что позволяет его использовать в качестве сорбента. Целью настоящей работы являлось получение высокопористых полимерных материалов с наночастицами ГА, а также определение оптимального способа введения наночастиц ГА в полимерный каркас для равномерного распределения наполнителя.

Материалы и методы

Синтез наночастиц гидроксиапатита.

Наночастицы гидроксиапатита получали методом контролируемого осаждения в присутствии стабилизатора – цитрата натрия (Химмед, хч) [2]. В качестве источника кальция был использован нитрат кальция четырехводный (Sigma-Aldrich, 96%), гидрофосфат натрия $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (Sigma-Aldrich, 98%) был взят в качестве источника PO_4^{3-} . Мольное соотношение кальция к фосфору в реакционной

смеси составляло 1,67. рН смеси поддерживали постоянным и равным 10 с помощью 1 М водного раствора NaOH. Соотношение $\text{Cit}^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ составляло от 1,5:1 до 3,5:1. Полученная суспензия подвергалась старению в течение 24 ч при комнатной температуре. По истечению времени старения суспензию подвергали воздействию ультразвука (15кГц, 10 мин), трижды промывали бидистиллированной водой и центрифугировали. Полученный осадок сушили в муфельной печи при температуре 120°C в течение 1 ч.

Получение высокопористых полимерных материалов. Образцы высокопористого полимерного композиционного наноматериала получали полимеризацией высококонцентрированных обратных эмульсий [3]. В качестве матрицы композита использовали смесь сомономеров стирола и дивинилбензола в объёмном соотношении 9:1, которые представляли собой дисперсионную среду исходной высококонцентрированной эмульсии. Для стабилизации эмульсии использовали поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3) в количестве 0,5 об.%. Дисперсная фаза эмульсии составляла 95 об.% и представляла собой водный раствор персульфата аммония, взятого в качестве инициатора радикальной полимеризации. Массовая доля инициатора была равна 3 мас.% от массы сомономеров. Порошок наночастиц ГА в количестве 20% от массы мономеров диспергировали либо в смеси сомономеров, либо в водной фазе непосредственно перед получением обратной эмульсии. Эмульсии получали при перемешивании смеси сомономеров и Span 80 с помощью верхнеприводной мешалки со скоростью 1200 об/мин и при добавлении в смесь водной фазы в со скоростью 3 мл/мин при помощи перистальтического насоса. После получения сосудов с эмульсией помещали в печь при температуре 65°C и оставляли до окончания процесса полимеризации и последующего удаления водной фазы.

Результаты и обсуждение

Цитрат натрия позволяет контролировать размер и форму наночастиц гидроксиапатита в процессе синтеза [4]. На рисунке 1А представлена зависимость среднего размера наночастиц от концентрации цитрата натрия при синтезе, полученная с помощью анализатора размера наночастиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, UK). Измерения каждого образца проводились трижды. Распределение наночастиц ГА, использованных для создания нанокомпозита, по размерам показано на рисунке 1Б. Средний размер наночастиц ГА составлял 60 – 70 нм.

Внутреннюю структуру образцов, а также характер пор и толщину стенок композиционного материала изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (сканирующий электронный микроскоп JSM6510LV, JOEL). СЭМ-микротография образца без наночастиц ГА показана на рисунке 2. В материале наблюдали два вида пор. Более крупные поры образовывались в

процессе удаления воды из капель дисперсной фазы обратной высококонцентрированной эмульсии. Другой вид пор – это отверстия, которые возникали в результате частичной коалесценции капель в процессе полимеризации материала, которые обеспечили наличие в материале системы открытых пор.

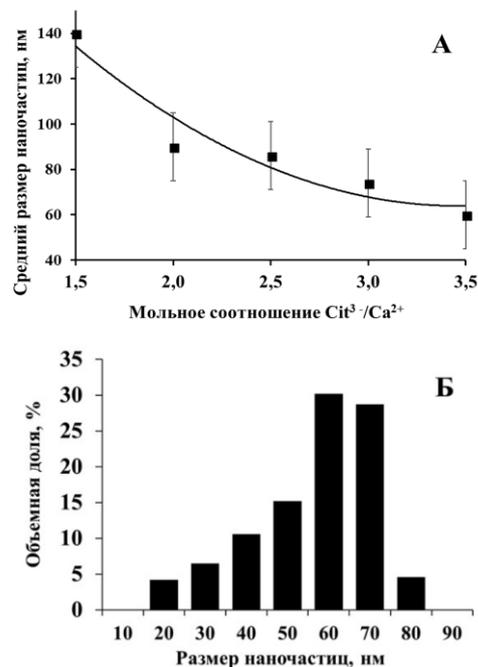


Рис. 1. А) Зависимость среднего размера наночастиц ГА от мольного соотношения $\text{Cit}^{3-}/\text{Ca}^{2+}$ при синтезе; Б) Распределение наночастиц ГА по размерам при соотношении $\text{Cit}^{3-}/\text{Ca}^{2+} = 3,5$

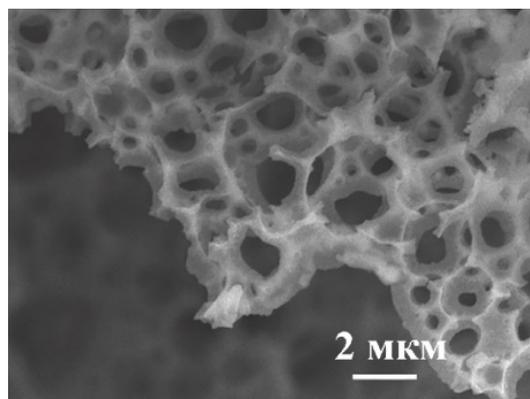


Рис. 2. СЭМ-микротография высокопористого материала на основе сополимеров стирола и дивинилбензола.

На рисунке 3 представлены микрофотографии образцов композитных материалов, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Для сравнения на рисунке 3А показана микрофотография образца, не содержащего ГА. На фотографии видны поры и стенки полимерного матрикса. В случае добавления наночастиц ГА в дисперсионную среду (Рис. 3Б) наблюдали равномерно распределенные наночастицы ГА в стенках матрикса вблизи поверхности раздела фаз.

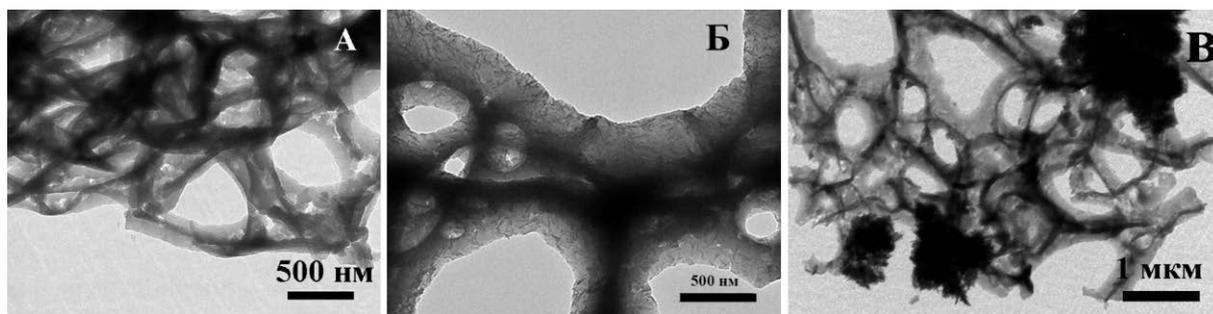


Рис. 3. ПЭМ-микрофотографии нанокompозитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола: А) без ГА; Б) при добавлении наночастиц ГА в дисперсную фазу; В) при добавлении наночастиц ГА в смесь мономеров.

Другую картину наблюдали в случае добавления наночастиц ГА в органическую фазу (рис. 3В). Наночастицы ГА образовывали агломераты размером 1-2 мкм, которые в свою очередь неравномерно адсорбированы на стенках матрикса.

Для подтверждения наличия ГА в высокопористом полимере с помощью ИК-Фурье спектрофотометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, USA) были сняты ИК-спектры образцов (Рис. 4). На рисунке 4А показан ИК-спектр пропускания чистого полимера. На спектре присутствуют характеристические пики полистирола — 2850, 2924 и 3001 см^{-1} , а также дивинилбензола — 754, 698, 1491 см^{-1} .

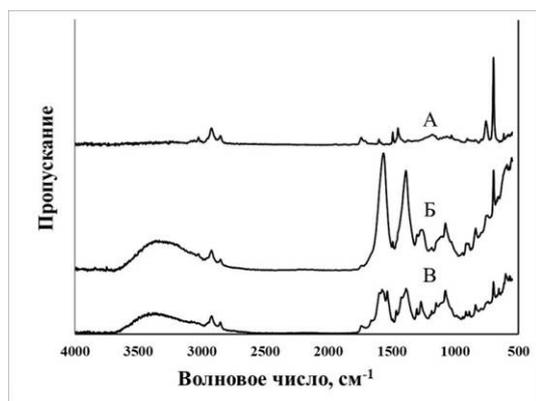


Рис. 4. ИК-спектры нанокompозитов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола: А) без ГА; Б) при добавлении наночастиц ГА в дисперсную фазу; В) при добавлении наночастиц ГА в смесь мономеров.

В образцах полимера, содержащих наночастицы ГА были обнаружены широкие пики в области волновых чисел 3500-3000 см^{-1} , что соответствует колебаниям OH^- групп, и интенсивные пики в области 1500-1000 см^{-1} , что подтверждает наличие PO_4^{3-} в образцах. В случае добавления наночастиц ГА в дисперсную фазу (рис.4 Б) наблюдали более интенсивное поглощение, что может косвенно

подтверждать более высокое содержание ГА в образце.

Таким образом, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, полученный на основе обратной высококонцентрированной эмульсии с долей дисперсной фазы 0,95, может быть использован в качестве матрицы-носителя наночастиц ГА. Наиболее оптимальным способом добавления ГА является диспергирование в наночастиц водной фазе эмульсии. Полученный материал, может быть использовать в качестве сорбента тяжелых металлов или для селективной адсорбции белков.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Чекрыгина М.Ю., Королёва М.Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.
2. Фадеева Е.Ю., Королева М.Ю. Синтез наночастиц фосфатов кальция, стабилизированных цитратом натрия // Успехи в химии и химической технологии. — 2015. — Т. 29. — № 6. — С. 128-129
3. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Получение наноматериалов на основе высокопористого полистирола // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (Москва, 22 - 25 ноября 2016 г.). — Москва, 2016. — С. 506-507
4. Королева М.Ю., Фадеева Е.Ю., Шкинев В.М., Катасонова О.Н., Юртов Е.В. Синтез наночастиц гидроксиапатита методом контролируемого осаждения в водной фазе // Журнал неорганической химии. — 2016. — Т. 61. - № 6. - С. 710-716

УДК 544.773.32+616-066.6+615.014.674

Мищенко Е.В., Гилева А.М., Марквичева Е.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОНИКНОВЕНИЯ НАНОЭМУЛЬСИЙ В РАКОВЫЕ КЛЕТКИ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСКОПИИ

Мищенко Екатерина Валерьевна, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: mishchenkoek@list.ru;

Гилева Анастасия Михайловна, аспирант 4 года Группы биомедицинских материалов Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН;

Марквичева Елена Арнольдовна, д.х.н., вед. науч. сотр. руководитель группы биомедицинских материалов Института биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Юртов Евгений Васильевич, член-корр., РАН, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Наноэмульсии являются перспективными носителями лиофильных лекарственных соединений в клетки. в том числе в раковые клетки. В данной работе было исследовано проникновение капель наноэмульсии, стабилизированные Tween 60 и Span 60, в раковые клетки глиомы крысы С6. Средний размер капель наноэмульсии - 60 нм. Изучение проникновения наноэмульсии в клетки показало, что капли наноэмульсии накапливаются в цитоплазме и клеточных органоидах.

Ключевые слова: наноэмульсия, адресная доставка лекарств, клетки глиомы крысы С6

STUDY OF PENETRATION OF NANOEMULSIONS INTO CANCER CELLS BY CONFOCAL MICROSCOPY METHOD

Mishchenko E.V.¹, Gileva A.M.², Markvicheva E.A.², Koroleva M.Y.¹, Yurtov E.V.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Nanoemulsions are promising carriers of lyophilic drug compounds in cells. including cancer cells. In this paper, the penetration of nanoemulsion droplets stabilized by Tween 60 and Span 60 into C6 cells from rat was investigated. The average size of nanoemulsion droplets was 60 nm. A study of the effectiveness of nanoemulsion penetration into cells showed that nanoemulsion droplets accumulated in the cytoplasm and cell organooids.

Key words: nanoemulsion, targeted drug delivery, C6 cell line from rat

Одним из перспективных направлений в настоящее время является направленная доставка лекарственных соединений в организм человека, в том числе и различных противораковых средств. Для повышения эффективности доставки лиофильных лекарственных соединений к пораженному органу могут быть использованы различные липидные носители: липосомы, твердые липидные наночастицы, наноэмульсии [1-2]. Особый интерес представляют наноэмульсии с размером капель дисперсной фазы 15-70 нм [3-4]. Такие нанокапсулы, состоящие из жидкого ядра, окруженного твердой оболочкой, перспективны для инкапсулирования лиофильных лекарственных веществ [5].

В данной работе были получены наноэмульсии, состоящие из углеводородного масла (Britol 20, USP) в качестве дисперсной фазы наноэмульсий. Дисперсионная среда представляла собой 0,9 мас.% водный раствор NaCl. Для стабилизации наноэмульсий были использованы неионогенные ПАВ Span 60 - сорбитанмоноолеат с ГЛБ 4,7, а

также Tween 60 - полиэтиленгликоль сорбитанмоноолеат с ГЛБ 14,9 (Sigma-Aldrich). Смесь молекул ПАВ на поверхности капель наноэмульсии образовывала твердую оболочку.

Размер капель наноэмульсии, определенный с помощью метода динамического светорассеяния (Zeta Sizer Nano, Malvern) варьировался от 40 до 90 нм, средний размер составлял 60 нм.

В состав наноэмульсий был включен флуоресцентный краситель Нильский красный (Nile Red), который используется для определения локализации нейтральных липидных включений в клетках. Концентрация Нильского красного в эмульсии составляла 0,025 мг/мл.

Эффективность проникновения капель наноэмульсии в раковые клетки была исследована на клеточной линии глиомы крысы С6 с помощью конфокальной микроскопии. Клетки С6 (10^6 /мл среды ДМЕМ) были помещены в 96-луночный планшет и помещены в CO₂-инкубатор на 24 ч. Затем клетки были последовательно окрашены

сначала Neuro-DiO (10 µl концентрированного стока на 1 ml среды) в течение 5 мин, затем Hoechst (110 µl стока на 1 ml среды) в течение 15 мин. После каждого окрашивания клетки отмывались от избытка красителя физиологическим раствором 2-3 раза. После окрашивания во все лунки добавлялась наноэмульсия в количестве 40 µl на 1 ml среды, и содержимое выдерживалось в инкубаторе 15 и 60

мин. После отмывки физиологическим раствором клетки фиксировали 5% раствором формалина.

Проникновение наночастиц эмульсии в клетки изучали с помощью конфокального лазерного микроскопа Nikon TE-2000 с конфокальным лазером EZ-C1 (Япония). Микрофотографии были получены с помощью программного обеспечения (ПО) Nikon EZ-C1 (рис. 1).

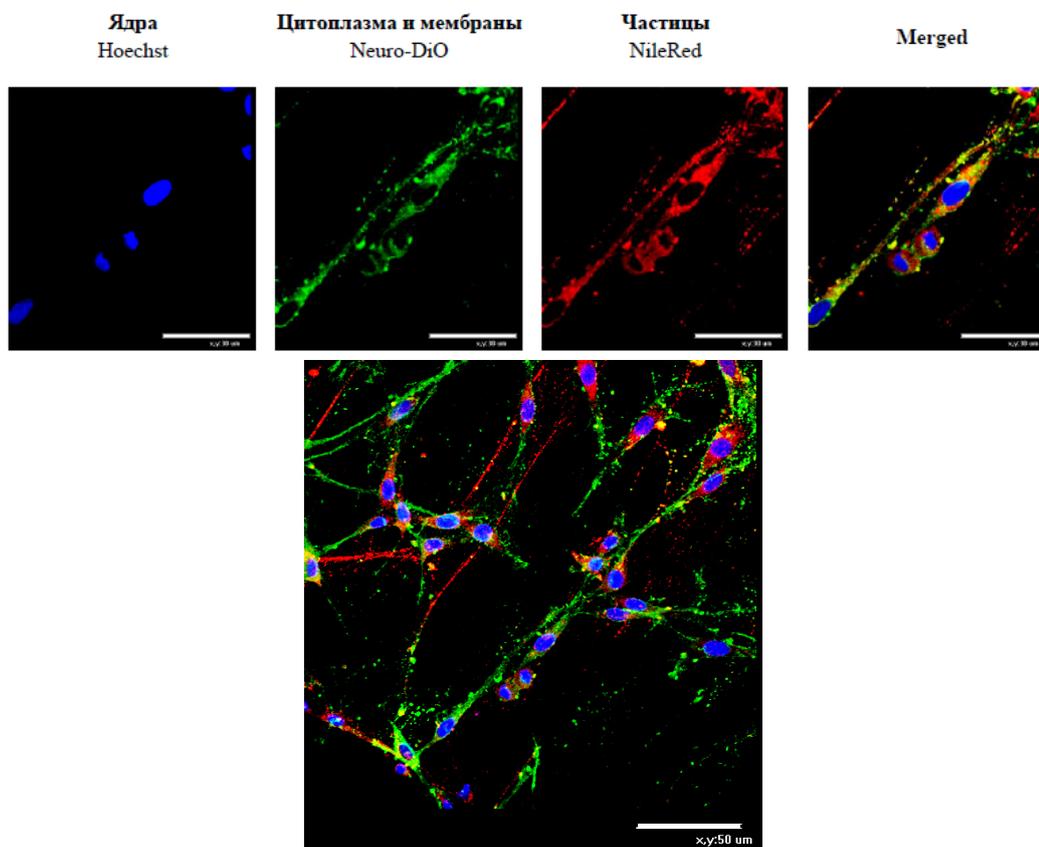


Рис. 1. Микрофотографии клеток глиомы крысы C6 после инкубации с наноэмульсией в течение 15 мин, полученные методом конфокальной микроскопии. Цитоплазма клеток окрашена витальным красителем Neuro-DiO (зеленый), ядра клеток – красителем Hoechst (синий), капли наноэмульсии – красителем Nile Red (красный). Шкала - 30 мкм.

Как видно из фотографий, приведенных на рис. 1, через 15 мин после начала эксперимента наноэмульсия проникает в клетку и накапливается в цитоплазме и клеточных органоидах (возможно, в эндосомах, лизосомах). Проникновения в ядро не происходит даже после 60 минут контакта клеток с наноэмульсией. По вертикальным срезам (рис. 2) видно, что частицы находятся внутри клетки, а не на ее поверхности.

Таким образом, капли наноэмульсии с твердой оболочкой из молекул ПАВ проникают в клетки, поэтому возможно их использование для доставки гидрофильных лекарственных средств в раковые клетки.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания контракт № 10.4650.2017/6.7.

Список литературы

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 21–43.
2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. - 2016. - Vol. 2. - P. 233–239.
3. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2018. — Vol. 20. — P. 10369–10377
4. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю., Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бултеровские сообщения. — 2014. — Т. 38, № 4. — С. 119–125.
5. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. - 2015. - Vol 25 - P. 389-390.

УДК 544.773

Новопольтцева Т.С., Шумова Е.А., Горбачевский О.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

ВЛИЯНИЕ CARBOPOL 940 НА УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЯМЫХ НАНОЭМУЛЬСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ TWEEN 60 И SPAN 60

Новопольтцева Татьяна Сергеевна, магистрант 2 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Шумова Елена Анатольевна, магистрант 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Горбачевский Олег Станиславович, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: osgorbachevski@gmail.com;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Юртов Евгений Васильевич, член-корр., РАН, зав. кафедрой наноматериалов и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

В данной работе были исследованы прямые наноэмульсии, полученные методом температурной инверсии фаз, стабилизированные смесью неионогенных поверхностно-активных веществ – Tween 60 и Span 60, со средним диаметром капель дисперсной фазы 20-30 нм. В качестве дисперсионной среды использовался гель, образованный полимерным соединением Carbopol 940 в воде. Показано, что структурирование дисперсионной среды Carbopol 940 способствовало увеличению устойчивости наноэмульсий к коалесценции.

Ключевые слова: наноэмульсии, температурная инверсия фаз, устойчивость, Carbopol 940, Span 60, Tween 60.

INFLUENCE OF CARBOPOL 940 GEL ON THE STABILITY OF O/W NANOEMULSIONS STABILIZED BY TWEEN 60 AND SPAN 60

Novopoltseva T.S., Shumova E.A., Gorbachevski O.S., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In this paper, nanoemulsions obtained by temperature phase-inversion method and stabilized by the mixture of nonionic surfactants Tween 60 and Span 60 were investigated. The average droplet diameter in nanoemulsions was about 20-30 nm. Gel formed by Carbopol 940 in water was used as the aqueous phase. The aqueous phase structuring by Carbopol 940 led to increase in the stability of nanoemulsions to coalescence.

Keywords: nanoemulsion, phase inversion temperature method, stability, Carbopol 940, Tween 60, Span 60.

Наноэмульсии – это эмульсии с размером капель дисперсной фазы менее 100 нм. Такие дисперсные системы перспективны для использования в фармацевтике и косметической промышленности, в качестве носителей для доставки лекарственных и биологически активных соединений в организм человека [1-3]. При трансдермальном способе доставки необходимо, чтобы композиция легко наносилась на кожу, обладала кремообразной текстурой. Поэтому в состав таких дисперсных систем необходимо включать различные загустители. Для стабилизации наноэмульсий целесообразно использование неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4-6] ввиду их не токсичности и, соответственно, безопасности для организма человека. В данной работе для стабилизации наноэмульсий использовались неионогенные ПАВ Span 60 и Tween 60. Span 60 - сорбитанмоноолеат, ГЛБ – 4,7. Tween 60 - полиэтиленгликоль сорбитанмоноолеат, ГЛБ – 14,9. В качестве дисперсной фазы наноэмульсий использовалось углеводородное масло. В качестве

гелеобразователя был использован Carbopol 940 (Acros organics, USA).

Наноэмульсии получали методом температурной инверсии фаз [7]. Концентрация Span 60 и Tween 60 в полученных наноэмульсиях составляла 12,5 об. %, объемное соотношение Span 60 и Tween 60 – 0,42. Доля дисперсной фазы составляла 25 мас.%. В качестве дисперсионной среды использовался 0,17 М раствор NaCl.

Для получения наноэмульсий углеводородное масло, водный раствор NaCl и ПАВ смешивались и термостатировались при 90 °С в течение 5 мин, смесь перемешивалась со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин. При этом происходило образование обратной эмульсии. Затем обратная эмульсия резко охлаждалась на ледяной бане при перемешивании со скоростью 1000 об/мин в течении 5 мин для получения прямой наноэмульсии. Измерения размеров частиц проводились на приборе Zeta Sizer Nano (Malvern, UK).

На рис. 1 и 2 приведены распределения капель по размерам в наноэмульсии без гелеобразователя в

дисперсионной среде в начальный момент времени и через 35 сут.

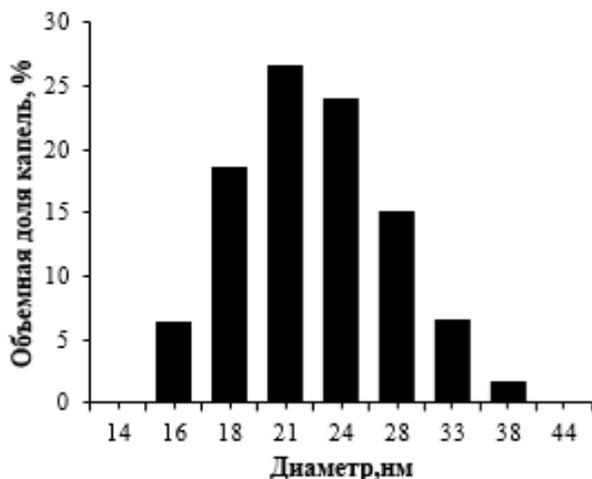


Рис. 1. Распределение капель по размерам в наноземульсии без Carborol 940 в начальный момент времени

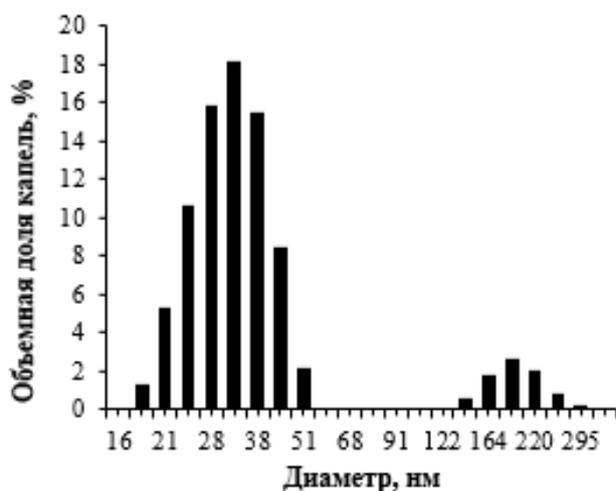


Рис. 2. Распределение капель по размерам в наноземульсии без Carborol 940 через 35 сут

В течение 35 сут наблюдалось увеличение размеров капель от 21 до 38 нм. Это обусловлено протеканием Оствальдова созревания. Через 35 сут на гистограмме появлялся второй максимум. Появление второго максимума связано с флокуляцией капель дисперсной фазы наноземульсии с образованием флокул размером ~200 нм [5].

Чтобы увеличить устойчивость наноземульсий к флокуляции, были получены наноземульсии с гелеобразной дисперсионной средой. Сначала получали наноземульсии с долей дисперсной фазы 40 об.%. Эти наноземульсии разбавляли 1 мас.% раствором Carborol 940 и водой в различных соотношениях, так чтобы доля дисперсной фазы в наноземульсиях была равной 25 об.%, а концентрация Carborol 940 в водной дисперсионной среде варьировалась от 0,1 до 0,6 мас.%. Затем проводили нейтрализацию водной дисперсионной фазы 3 М раствором NaOH до pH 6,8 для образования геля.

Устойчивость наноземульсий была исследована измерением интенсивности проходящего света по

высоте образца с течением времени. Измерения интенсивности проходящего света проводились с помощью анализатора стабильности дисперсных систем Multiscan MS20.

На рис. 3 и 4 приведены зависимости интенсивности проходящего света от высоты образца для наноземульсии, не содержащей Carborol 940 и содержащей 0,1 об.% Carborol 940 в начальный момент времени и через 35 сут после получения.

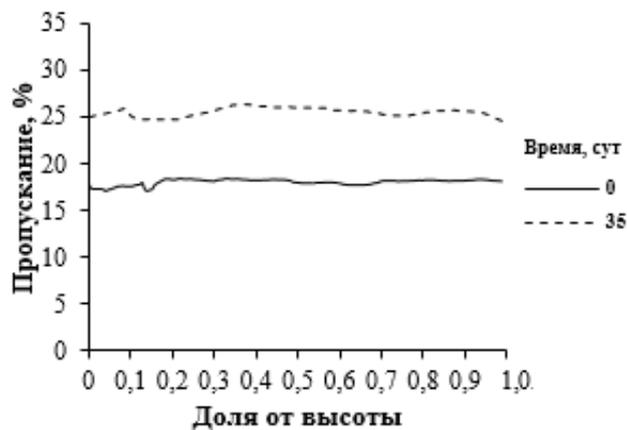


Рис. 3. Зависимость интенсивности проходящего света от высоты образца наноземульсии, не содержащей Carborol 940

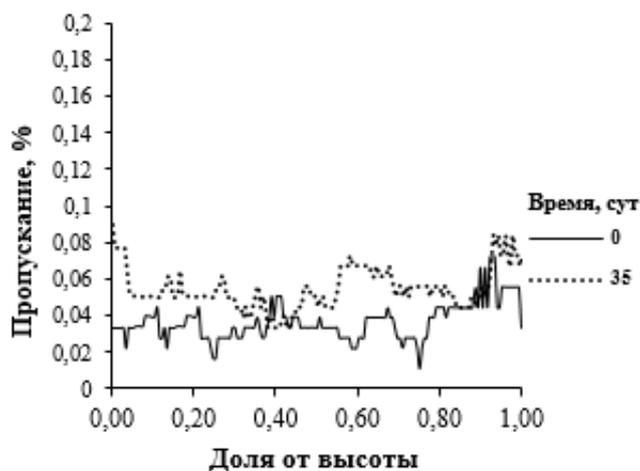


Рис. 4. Зависимость интенсивности проходящего света от высоты образца наноземульсии с концентрацией Carborol 940 0,1 мас.%

При отсутствии Carborol 940 с течением времени наблюдалось увеличение пропускания света на ~8%, что обусловлено флокуляцией или коалесценцией капель. Следует отметить, что с увеличением высоты образца не происходило скачкообразного увеличения пропускания света, что свидетельствует об отсутствии обратной седиментации и, следовательно, расслоения наноземульсий в течение времени исследования.

Для эмульсий, содержащих Carborol 940, увеличение пропускания света было незначительным 0,01-0,05%, что свидетельствует о том, что процессы, приводящие к деградации наноземульсий (коалесценция, Оствальдово созревание), практически не происходили.

Таким образом, даже при малых концентрациях Carbopol 940 происходило структурирование дисперсионной среды, что препятствовало флокуляции и коалесценции капель, и, следовательно, приводило к увеличению устойчивости наноэмульсий.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ - грант 10.4650.2017/6.7.

Список литературы

1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 21–43.

2. Koroleva M.Y., Nagovitsina T.Y., Bydanov D.A., Gorbachevski O.S. Nano- and microcapsules as drug-delivery systems // Resource-Efficient Technologies. - 2016. - Vol. 2. - P. 233–239.

3. Koroleva M., Gorbachevski O., Yurtov E. Preparation and characterization of lipid microcapsules coated with SiO₂@Al₂O₃ core-shell nanoparticles as carries for lipophilic drug

delivery // Materials Chemistry and Physics. — 2017. — Vol. 202. — P. 1–6.

4. Королева М. Ю., Наговицына Т. Ю., Быданов Д. А., Юртов Е. В. Прямые наноэмульсии, стабилизированные смесями неионогенных ПАВ // Бутлеровские сообщения. — 2014. — Т. 38, № 4. — С. 119–125.

5. Koroleva M., Nagovitsina T., Yurtov E. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. — 2018. — Vol. 20. — P. 10369–10377.

6. Королева М.Ю., Горбачевский О.С., Юртов Е.В. Парафиновые эмульсии, стабилизированные полимером, ПАВ и наночастицами // Теоретические основы химической технологии. - 2017. - Т. 51, № 1. С. 118-126.

7. Koroleva M.Yu., Nagovitsina T.Yu., Yurtov E.V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. - 2015. – Vol. 25. – P. 389-390.

УДК 544.77

Полякова А.С., Тюлягин П.Е., Фёдоров Д.А., Назарова Е.Н., Мурашова Н.М.

МИКРОЭМУЛЬСИИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Полякова Анастасия Сергеевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail:

anast.polya@gmail.com;

Тюлягин Пётр Егорович, магистрант 1 года обучения кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Фёдоров Дмитрий Алексеевич, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Назарова Елизавета Николаевна, студентка 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе исследованы физико-химические свойства микроэмульсии в системе додецилсульфат натрия – бутанол-1 – керосин – вода в присутствии экстрагентов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, капроновой кислоты и смеси трибутилфосфата с уксусной кислотой, а также неорганических кислот. Показана возможность применения предложенных микроэмульсий для извлечения меди.

Ключевые слова: наноструктурированные среды, микроэмульсия, выщелачивание, додецилсульфат натрия, экстрагент, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, капроновая кислота, трибутилфосфат

SODIUM DODECYLSULFATE MICROEMULSIONS AS NANOSTRUCTURED MEDIA FOR THE LEACHING OF METALS

Polyakova A.S., Tiuliagin P.E., Fyodorov D.A., Nazarova E.A., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Properties of the microemulsion in the system sodium dodecylsulfate – butanol-1 – kerosene – water in the presence of extractants bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, kapronic acid and tributylphosphate + acetic acid, as well as inorganic acids were studied. The possibility to use these microemulsions for the leaching of copper was shown.

Keywords: nanostructured media, microemulsion, leaching, sodium dodecylsulfate, extractant, bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, kapronic acid, tributylphosphate

Наноструктурированные жидкие среды, такие как микроэмульсии, можно использовать в процессах разделения и извлечения веществ [1]. На кафедре наноматериалов и нанотехнологии был разработан метод выщелачивания металлов из частиц твёрдой фазы с помощью микроэмульсий ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa), содержащих экстрагенты – ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту или смесь трибутилфосфата и уксусной кислоты [2].

Микроэмульсии представляют собой термодинамически стабильные изотропные дисперсии масла и воды, содержащие домены нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активными веществами (ПАВ). Для применения в процессах выщелачивания микроэмульсии должны иметь широкую область существования, содержать в своём составе экстрагент в количестве, достаточном для обеспечения высоких скорости и степени извлечения целевых компонентов, сохранять свою стабильность при высоких температурах и при накоплении экстрагируемых металлов, содержать дешёвые, промышленно производимые ПАВ и растворители. Данным требованиям может соответствовать микроэмульсия додецилсульфата натрия (ДСН), имеющая широкую область существования в присутствии соПАВ – алифатических спиртов,

например, бутанола-1 [3]. Микроэмульсии на основе ДСН уже используют для извлечения и разделения веществ различной природы методами жидкостной экстракции, а также высокоэффективной жидкостной и электрокинетической хроматографии [4].

Целью данной работы было исследование свойств микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – вода в присутствии экстрагентов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК); смеси трибутилфосфата (ТБФ) и уксусной кислоты; капроновой кислоты, а также оценка возможности их применения для микроэмульсионного выщелачивания меди. Для сравнения были изучены области существования микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – керосин – водный раствор кислоты (HCl, H₂SO₄).

Определены области существования микроэмульсий, содержащих в органической фазе 0,25 моль/л экстрагента (рисунок 1а), либо содержащих в водной фазе по 0,01 и 0,1 моль/л соляной или серной кислот (рисунок 1б). Молярное соотношение соПАВ (бутанол-1 + экстрагент)/ДСН в микроэмульсиях равно 10. Необходимо отметить, что изменение молярного соотношения бутанол-1/ДСН от 4 до 10 не оказывает влияния на область существования микроэмульсии.

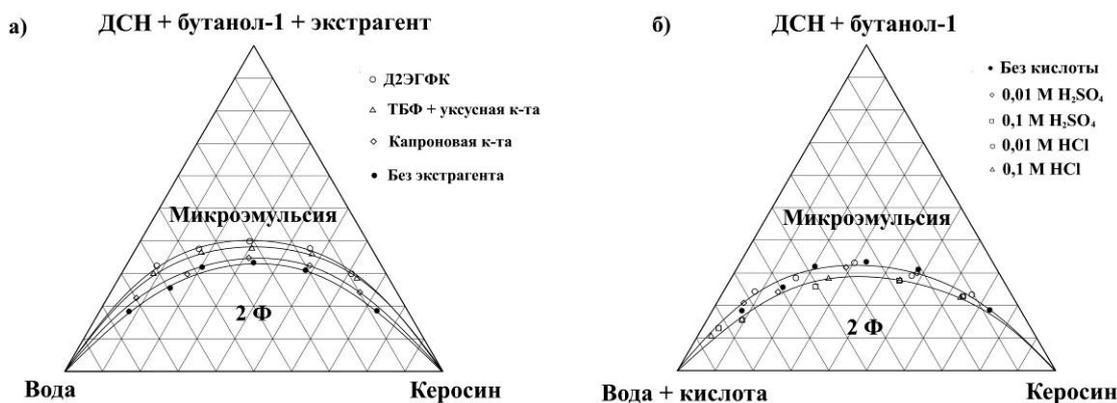


Рис. 1. Фазовые диаграммы микроэмульсии ДСН – бутанол-1 – керосин – вода при 20 °С в присутствии: а) экстрагентов – Д2ЭГФК, ТБФ+уксусная кислота, капроновая кислота; б) неорганических кислот – H₂SO₄, HCl.

Область существования микроэмульсии сужается при добавлении в неё экстрагентов. Наименьшее влияние на область существования микроэмульсии оказывает капроновая кислота. Водные растворы HCl и H₂SO₄ с концентрацией 0,01 моль/л практически не влияют на область существования микроэмульсии, в то время как при концентрации данных кислот 0,1 моль/л происходит незначительное расширение области существования. При концентрации растворов HCl и H₂SO₄ 1 моль/л микроэмульсию получить не удалось.

Было изучено влияние концентрации экстрагентов на область существования микроэмульсии, содержащей 0,4 моль/л ДСН в органической фазе и различное количество экстрагентов (Д2ЭГФК, капроновой кислоты и ТБФ). В табл. 1 приведены значения максимально возможного содержания воды в микроэмульсиях, выраженного в виде параметра $W_{кр.} = C_{H_2O}/C_{ДСН}$, измеренные при температуре 20 °С при различных концентрациях экстрагентов. Все исследуемые микроэмульсии были стабильны в интервале температур от 20 до 80 °С.

Таблица 1. Зависимость максимального содержания воды в микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода ($W_{кр.}$) от концентрации экстрагента при 20 °С. $C_{ДСН} = 0,4$ моль/л органической фазы.

$C_{экстр.}$, моль/л о.ф.	0,00	0,25	0,32	0,50	0,65	0,75	0,97	1,00	1,25	1,62
Экстрагент	$W_{кр.}$									
Д2ЭГФК	60	52	-	42	-	39	-	34	27	0
Капроновая кислота	60	58	-	58	-	62	-	62	68	-
ТБФ + уксусная кислота (в соотношении. 2,14:1)	60	-	55	-	54	-	53	-	-	41

Наиболее сильное влияние на область существования микроэмульсии оказывает Д2ЭГФК. Добавление этого экстрагента вплоть до 1,25 моль/л в органической фазе значительно уменьшает сольubilizationную ёмкость микроэмульсии по воде, при более высоких концентрациях Д2ЭГФК микроэмульсия не образуется. Микроэмульсия, содержащая смесь ТБФ и уксусной кислоты, может включать большое количество экстрагента (до 1,62 моль/л ТБФ и 0,76 моль/л CH₃COOH), однако микроэмульсия, содержащая только CH₃COOH с концентрацией 0,02 моль/л и более, не образуется.

Методом динамического светорассеяния были определены гидродинамические диаметры капель микроэмульсии, содержащей в органической фазе 0,4 моль/л ДСН и различное количество экстрагентов при неизменном значении $W = 40$. Полученные данные представлены на рисунке 2.

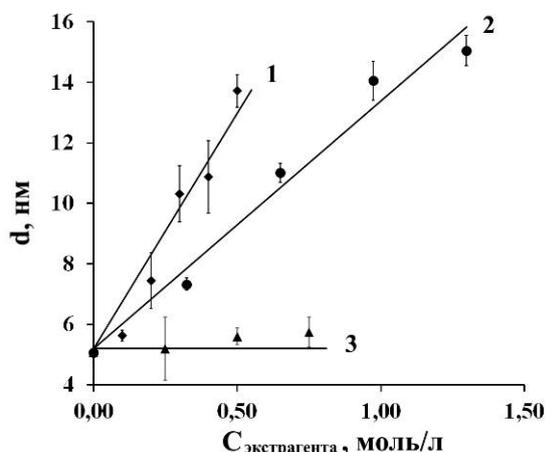


Рис. 2. Зависимости диаметров капель микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода от концентрации экстрагента в органической фазе при $W = 40$. $C_{ДСН} = 0,40$ моль/л. $T = 20$ °С. 1 – Д2ЭГФК; 2 – ТБФ + уксусная кислота; 3 – капроновая кислота.

Гидродинамические диаметры капель линейно увеличиваются с повышением концентрации экстрагентов в микроэмульсии, однако характер этого роста различается. Размер капель микроэмульсии, содержащей капроновую кислоту, практически не изменяется в зависимости её концентрации, в то время как размер капель микроэмульсии, содержащей Д2ЭГФК, увеличивается почти в 5 раз при повышении концентрации экстрагента в органической фазе до 0,50 моль/л. Увеличение диаметра капель микроэмульсии при повышении концентрации экстрагента ранее было показано для микроэмульсии в системе Д2ЭГФК – Д2ЭГФК – керосин – вода [5].

На модельной системе с оксидом меди (II) было проведено выщелачивание меди микроэмульсиями в системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. Выщелачивание проводили при следующих условиях: $C_{H_2O} = 12,7$ моль/л; $T = 80$ °С; перемешивание со скоростью 1000 об/мин; ультразвуковое воздействие мощностью 26,2 Вт. Концентрации экстрагентов в микроэмульсиях составили: $C_{Д2ЭГФК} = 0,24$ моль/л; $C_{капроновой\ к-ты} = 0,24$ моль/л; $C_{ТБФ} = 0,25$ моль/л и $C_{СН_3СООН} = 0,12$ моль/л. Соотношение твёрдой и жидкой фаз 1:50. Реэкстракцию меди из микроэмульсии проводили путём смешивания пробы с трёхкратным по объёму количеством 10%-й азотной кислоты. После разделения фаз анализировали содержание меди в водной фазе фотометрическим методом с купризоном. Полученные кинетические кривые выщелачивания меди микроэмульсией ДСН, содержащей различные экстрагенты, приведены на рисунке 3.

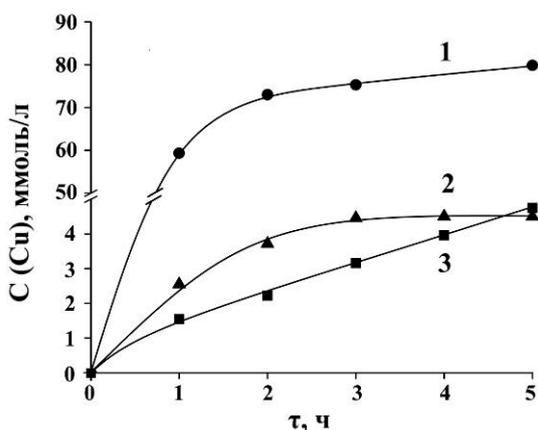


Рис.3. Кинетические кривые выщелачивания меди из оксида меди (II) микроэмульсиями системе ДСН – бутанол-1 – экстрагент – керосин – вода. Экстрагент: 1 – Д2ЭГФК; 2 – смесь ТБФ + уксусная кислота; 3 – капроновая кислота. $T = 80$ °С.

Наиболее высокая концентрация меди в микроэмульсии через 5 часов выщелачивания наблюдается при использовании экстрагента Д2ЭГФК – примерно 80 ммоль/л. Степень извлечения меди при этом составляет 32%. Концентрация меди в микроэмульсиях, содержащих смесь ТБФ и уксусной кислоты, а также капроновую кислоту, в ходе эксперимента достигает примерно одинакового значения 4,50 – 4,75 ммоль/л, однако различается форма кинетических кривых выщелачивания. Скорости выщелачивания на начальном этапе составили: для микроэмульсии с Д2ЭГФК 16,48 моль/м³*с; с ТБФ и уксусной кислотой – 0,56 моль/м³*с; с капроновой кислотой – 0,28 моль/м³*с. Для сравнения, через 5 часов выщелачивания при аналогичных условиях микроэмульсией Д2ЭГФК – экстрагент – керосин – вода концентрации меди составили: в микроэмульсии с экстрагентом Д2ЭГФК (0,07 моль/л) – 26,5 ммоль/л; со смесью ТБФ (0,15 моль/л) и уксусной кислоты (0,07 моль/л) – 30,9 ммоль/л [2].

Таким образом, можно предположить, что микроэмульсии в системе ДСН – бутанол-1 – керосин – вода, содержащие экстрагенты Д2ЭГФК, смесь ТБФ и уксусной кислоты, либо капроновую кислоту, могут быть пригодны для использования в процессах выщелачивания металлов. Наиболее перспективной является микроэмульсия, содержащая экстрагент Д2ЭГФК.

Список литературы

1. Мурашова Н., Полякова А., Юртов Е. Анализ динамики научных публикаций в областях, связанных с нанотехнологией и экстракцией // Наноиндустрия. – 2017. – № 3 (73). – С. 46-54.
2. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 175. – P. 278-284.
3. Nieuwkoop J.V., Snoei G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/ 1-butanol/ water/ heptane // Journal of colloid and interface science. – 1985. – Vol.103, № 2. – P. 417-435.
4. Watarai H. Microemulsions in separation sciences // Journal of Chromatography A. – 1997. – Vol. 780 – P.93-102
5. Murashova N.M., Levchishin S.Yu., Yurtov E.V. Effect of bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate microemulsion for selective extraction of non-ferrous metals // Journal of Surfactants and Detergents. – 2014. – Vol.17, № 6. – P.1249-1258.

УДК 544.773.3

Романова Ю.Н., Юртов Е.В., Марютина Т.А., Мусина Н.С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДОБАВОК СОВМЕСТНО С УЛЬТРАЗВУКОВЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ГЕЛЬ-СОДЕРЖАЩЕЙ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Романова Юлия Николаевна, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: romanova-u@mail.ru;

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н., член-корр. РАН, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Марютина Татьяна Анатольевна, д.х.н., главный научный сотрудник, заведующий лабораторией концентрирования;

Мусина Наталья Сергеевна, к.х.н., научный сотрудник лаборатории концентрирования;

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

Исследована эффективность применения наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии. Приведены экспериментальные данные, показывающие перспективность применения ультразвука и наноразмерных добавок для разрушения гель-содержащих водонефтяных эмульсий. Содержание воды в выделенной из эмульсии нефтяной фазе составляет менее 1 % масс.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, ультразвук, нанопорошок

STUDY OF EFFICIENCY APPLICATION OF NANOSCALE ADDITIVES WITH ULTRASONIC ACTION FOR DESTRUCTION OF GEL-CONTAINING WATER-IN-OIL EMULSION

Romanova Yu.N., Yurtov E.V., Maryutina T.A.*, Musina N.S.*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

* V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS), Moscow, Russia

The efficiency of application of nanoscale additives together with ultrasonic action for destruction of gel-containing water-in-oil emulsion is investigated. Experimental data showing the prospects of using ultrasound and nanoscale additives for the destruction of gel-containing water-in-oil emulsions are presented. The water content of the oil phase recovered from the emulsion is less than 1% by weight.

Keywords: water-in-oil emulsion, ultrasound, nanopowder

Гель-содержащие водонефтяные эмульсии образуются в результате процессов интенсификации добычи тяжелых высоковязких нефтей при использовании различных водных растворов поверхностно-активных веществ, стабилизаторов, растворов полимеров и других химических реагентов.

Для разрушения водонефтяных эмульсий применяют различные химические, физические и биологические методы. В химических способах разрушение водонефтяных эмульсий достигается за счет добавления деэмульгаторов (полимеры, ПАВ, коммерческие деэмульгаторы). Также для улучшения эффективности разрушения эмульсий активно развивается разработка деэмульгаторов на основе различных наночастиц [1-3]. Для разрушения эмульсий с помощью биологических методов применяют разные микроорганизмы [4]. Известны термические способы разрушения эмульсий (нагревание, последовательное замораживание-оттаивание эмульсий), методы мембранной фильтрации, в ходе реализации которых возможно

образование более мелкодисперсной вторичной эмульсии, требующей разрушения. Известно, что разрушение эмульсий происходит также за счет волнового воздействия: микроволнового и ультразвукового, а также комбинации существующих методов [5]. В последние годы получают развитие методы разрушения водонефтяных эмульсий с применением электромагнитной энергии высокочастотного и сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазонов. Для повышения эффективности разрушения водонефтяных эмульсий необходимо подбирать оптимальные параметры действия СВЧ электромагнитного излучения [6]. Методы, основанные на ультразвуковом воздействии, также представляются перспективными [7] и нуждаются в подборе оптимальных параметров, особенно в отношении разрушения стойких гель-содержащих эмульсий [8]. Также широко распространены комбинированные методы разрушения водонефтяных эмульсий, сочетающие в себе методы физического и химического воздействия в

различных сочетаниях. На сегодняшний день стойкие гель-содержащие эмульсии практически невозможно разрушить известными методами.

В настоящее время актуальной остается задача разрушения стойких гель-содержащих эмульсий, образующихся при добыче и промышленной подготовке нефти вследствие закачки в пласт стабилизаторов, наличия большого числа механических примесей и т.д. Поэтому в данной работе исследовалось применение нескольких видов наноразмерных добавок совместно с ультразвуковой обработкой.

Объектом исследования являлся образец водонефтяной эмульсии с содержанием воды – 53,0 % масс, «геля» – 25,0 % масс, сульфида железа – 9865 мг/дм³ и механических примесей – 2,8 % масс (рис. 1). Также в составе данного образца эмульсии присутствуют асфальтены, смолы и парафины, являющиеся природными эмульгаторами, за счет которых формируется структура бронирующих оболочек. Водонефтяные эмульсии, содержащие в своем составе «гель», образуются в результате применения при добыче тяжелых нефтей большого количества реагентов-деэмульгаторов, которые содержат гидрофобные высокомолекулярные поверхностно-активные вещества – блоксополимеры окисей этилена и пропилена. Они являются самыми устойчивыми к разрушению.



Рисунок 1. Образец гель-содержащей водонефтяной эмульсии

В качестве наноразмерных добавок использовали три вида суспензий, приготовленных из нанопорошков в органическом растворителе ацетонитриле. Ацетонитрил был выбран по результатам предварительных исследований по изучению влияния органических растворителей на разрушение гелеобразной фазы в гель-содержащих водонефтяных эмульсиях. Для приготовления

суспензий использовали нанопорошок нитрида алюминия AlN (< 100 нм), оксида алюминия Al₂O₃ (< 100 нм), оксида алюминия церия AlCeO₃ (< 50 нм). Нанопорошок нитрида алюминия AlN обладает гидрофильно-гидрофобной природой поверхности, а нанопорошки оксида алюминия Al₂O₃ и оксида алюминия церия AlCeO₃ – гидрофильной природой поверхности.

Для проведения исследований по разрушению гель-содержащей водонефтяной эмульсии использовали ультразвуковую ванну УЗВ-2/150-ТН-РЭЛТЕК с рабочей частотой 22 кГц, мощностью 285 Вт и нагревом до температуры 60 °С. Ультразвук должен способствовать интенсификации процесса отделения воды, за счет инициации процесса разрушения бронирующих оболочек, состоящих из природных эмульгаторов и последующей коагуляции капель водной фазы.

Эксперимент проводили следующим образом:

1. Образец гель-содержащей водонефтяной эмульсии 35-40 мл помещали в пластиковую пробирку объемом 50 мл;
2. В пробирку с образцом добавляли не более 10 % от объема образца суспензии нанопорошка и тщательно перемешивали;
3. Помещали пробирку с получившейся смесью в ультразвуковую ванну;
4. В течение 50 мин проводили обработку ультразвуком в ультразвуковой ванне;
5. После эксперимента образец подвергали центрифугированию для ускорения процесса разделения и определения объема отделившейся воды.

Во всех экспериментах образец водонефтяной эмульсии, подвергнутый обработке и центрифугированию, разделялся на четыре фазы: осадок (механические примеси), вода, гель и жидкая нефть. Для проведения контроля содержания воды в отделившейся нефтяной фазе использовали титратор Фишера «ЭКСПЕРТ-007М» с бипотенциметрической индикацией.

Экспериментальные данные, полученные в результате исследования эффективности применения наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием на разрушение гель-содержащей водонефтяной эмульсии, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием на отделение воды из образца гель-содержащей водонефтяной эмульсии

Содержание воды в образце, % масс	Добавка, применяемая совместно с ультразвуковым воздействием	Отделившаяся вода, % масс	Содержание воды в гелеобразной фазе*, % масс	Содержание воды в нефтяной фазе, % масс
53,0	Нанопорошок нитрида алюминия AlN	30,6	21,66	0,74
	Нанопорошок оксида алюминия Al ₂ O ₃	35,0	17,31	0,69
	Нанопорошок оксида алюминия церия AlCeO ₃	25,0	27,18	0,82

* - Значение определялось как разность между исходным содержанием воды в образце и содержанием воды в нефтяной фазе и отделившейся воды

Как видно из таблицы 1 в результате применения суспензии нанопорошка оксида алюминия в ацетонитриле совместно с ультразвуковой обработкой удалось достигнуть наибольшей степени отделения воды – 66 %. При использовании суспензии нанопорошка нитрида алюминия степень отделения воды составила 58 %, а при использовании оксида алюминия церия – 47 %. Однако полностью разрушить «гель» и отделить воду не удалось - не отделившаяся часть воды осталась в гелеобразной фазе. Предполагалось, что органический растворитель поспособствует расщеплению высокомолекулярных соединений и частично разрушит гелеобразную фазу, при этом за счет ультразвукового воздействия произойдет разрушение «геля» и бронирующих оболочек и нанопорошок начнет взаимодействовать с водной фазой, что приведет к отделению водной и нефтяной фаз. В ходе экспериментов наблюдалось частичное разрушение «геля» – образец становился менее вязким и более текучим. Поэтому можно предположить, что ультразвуковая обработка с использованием ультразвуковой ванны из-за недостаточной мощности не дала ожидаемого результата – полного разрушения «геля». Целесообразно провести дополнительные исследования по разрушению гель-содержащих водонефтяных эмульсий с применением более мощного ультразвукового оборудования.

Таким образом, в результате исследования эффективности применения наноразмерных добавок совместно с ультразвуковым воздействием для разрушения гель-содержащей водонефтяной эмульсии показано, что при использовании нанопорошка оксида алюминия и нитрида алюминия отделяется большая часть воды – 35,0 % масс и 30,6 % масс соответственно, оставшаяся часть воды находится в гелеобразной фазе, при этом в нефтяной фазе остаточное содержание воды менее 1 % масс. При использовании в качестве добавки нанопорошка оксида алюминия церия отделяется наименьшая часть воды – 25,0 % масс, а наибольшая часть остается в гелеобразной фазе. Для полного выделения из гель-содержащей водонефтяной эмульсии водной и нефтяной фаз необходимо разрушить «гель» за счет применения более

мощного ультразвукового оборудования, что будет являться предметом дальнейших исследований.

Список литературы

1. Mohammad Nikkhah, Tahere Tohidian, Mohammad Reza Rahimpour, Abdolhossein Jahanmiri. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier. *Chemical Engineering Research and Design* 94 (2015), 164-172
2. A. Jozefczak and R. Wlazło. Ultrasonic Studies of Emulsion Stability in the Presence of Magnetic Nanoparticles. *Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics Volume 2015*, Article ID 398219, 9 pages
3. A. Pajouhandeh, A. Kavousi, M. Schaffie and M. Ranjbar. Towards a Mechanistic Understanding of Rheological Behaviour of Water-in-Oil Emulsion: Roles of Nanoparticles, Water Volume Fraction and Aging Time. *S. Afr. J. Chem.*, 2016, 69, 113-123
4. Reza Zolfaghari, Ahmadun Fakhru'l-Razi, Luqman C. Abdullah, Said S.E.H. Elnashaie, Alireza Pendashteh. Review: Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology* 170 (2016), 377–407
5. Souleyman A Issaka, Abdurahman H Nour and Rosli Mohd Yunus. Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification. *J Pet Environ Biotechnol* 2015, 6:2
6. Ковалева Л.А., Миннигалимов Р.З., Зиннатуллин Р.Р., Благодичнов В.Н., Муллаянов А.И. Исследование интегрированного воздействия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в поле центробежных сил на водонефтяные эмульсии // *Нефтяное хозяйство*. - 2017. - № 2. - С. 100-102.
7. Antes F.G., Diehl L.O., Pereira J.S.F., Guimaraes R.C.L., Guarnieri R.A., Ferreira B.M.S., Flores E.M.M. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths // *Ultrason. Sonochem.* – 2017. – V. 35. – P. 541-546
8. Тюгаева Е.С., Долوماتов М.Ю. Причины образования устойчивых нефтяных эмульсий и способы их разрушения // *Universum: Технические науки: электрон. научн. журн.* 2017. № 4(37)

УДК 541.18

Рябов Д.Д., Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф.

СМАЧИВАЕМОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Рябов Дмитрий Дмитриевич, студент 2 курса химико-технологического факультета;

Голубина Елена Николаевна, д.х.н., и.о. профессора кафедры «Фундаментальная химия»;

Кизим Николай Федорович, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой «Фундаментальная химия»,
e-mail: nphk@mail.ru

Новомосковский институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

301665 Тульская область, г. Новомосковск, ул. Дружбы, д. 8.

Изучено влияние природы металла и разбавителя, начальных концентраций металла и экстракционного реагента на величину краевого угла смачивания. Представлены данные по возможности модификации различных поверхностей материалом на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла.

Ключевые слова: гидрофобность, модификация, кислота ди-(2-этилгексил)фосфорная, смачиваемость.

WETTABILITY OF MATERIALS BASED ON DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATES OF METALS

Ryabov D.D., Golubina E.N., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of the nature of the metal and the diluent, the initial concentrations of the metal and the extragent on the value of the contact angle of wetting was studied. Data are presented on the possibility of modification of various surfaces by a material based on di-(2-ethylhexyl)phosphate metal.

Keywords: hydrophobicity, modification, di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid, wettability

Интерес к изучению смачивающей способности материалов связан с необходимостью разработки покрытий, обладающих гидрофобными свойствами. Факторами, ограничивающими применение известных покрытий, являются недостаточная механическая прочность и химическая стойкость. При создании таких покрытий следует учитывать иерархическое структурирование поверхности, включая наноразмерный уровень [1]. Возможности создания различных типов упорядоченных текстур для обеспечения высоких краевых углов смачивания на поверхностях гидрофобных материалов и необходимые условия для термодинамической устойчивости гетерогенного режима смачивания таких поверхностей рассмотрены в обзоре [2].

Для гидрофобизации стекла и других силикатных материалов широко применяются различные мономерные, олигомерные и полимерные кремнийорганические соединения с активными функциональными группами у атома кремния. Выбор конкретных гидрофобизирующих составов зависит от условий эксплуатации соответствующего материала (температура, время, цикличность воздействия воды и др.) [3, 4]. Покрытие на основе нанотрубок нитрида бора обладает гидрофобными свойствами, что обусловлено кривизной и шероховатостью поверхности покрытия из нанотрубок, а также адсорбцией углеводородных загрязнений на поверхности. Такие покрытия

обладают химической стойкостью и механической прочностью [5].

Ранее [6] нами было показано, что материал межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов проявляет гидрофобные свойства. Изменяя природу растворителя, соли металла и числа нанесений можно получить краевой угол смачивания поверхности изделия, модифицированной материалом межфазных образований, достигающий 140°.

В настоящем сообщении приведены новые данные по смачивающей способности материалов на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) с некоторыми *d*- и *f*-элементами.

Методика получения материала и модификации им различных поверхностей описана в [6].

Получения наноматериалов на основе солей Д2ЭГФК основано на межфазном синтезе. В переходном слое двух несмешивающихся жидкостей, иначе динамическом межфазном слое (ДМС), протекает гетерофазная реакция. Катион металла, находящийся в водной фазе, взаимодействуя с молекулами Д2ЭГФК, растворенной в органическом разбавителе



образуют соль металла, которая накапливается в переходном слое [7]. Система с образующимся ди-

(2-этилгексил)фосфатом металла способна к структурообразованию, с одной стороны, вследствие понижения агрегативной устойчивости, с другой – ввиду полимеризации. С течением времени имеет место укрупнение агрегатов в результате сцепления частиц при коагуляции, а также вследствие сцепления молекул ди-(2-этилгексил)фосфата металла через металл ввиду наличия у молекул Д2ЭГФК мостиковых РОО-групп.

Величина краевого угла смачивания водой поверхности стеклянной пластинки, покрытой материалом межфазных образований на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфата металла зависит от природы металла и разбавителя, начальных концентраций металла и экстракционного реагента, а также кислотности среды.

Влияние природы извлекаемого элемента на величину краевого угла смачивания показано на рис. 1. В случае материала на основе *d*-элементов модифицированная стеклянная пластинка, покрытая материалом, обладает гидрофильностью во всем исследованном диапазоне времен синтеза, а для материала на основе *f*-элементов покрытие с течением времени приобретает гидрофобность. Увеличение гидрофобности покрытия обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата металла в переходном слое [6]. Гидрофильность покрытий на основе *d*-элементов объясняется более высоким содержанием воды в составе материала и более низкой долей кристалличности, чем в случае *f*-элементов. Это подтверждается данными РФА и ИК-спектроскопии [8].

Увеличение начальной концентрации Ln(III) в системе приводит к повышению гидрофобности материала (рис. 2), что обусловлено более высоким накоплением ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в ДМС экстракционной системы. При этом наблюдается область временного диапазона, характеризующаяся постоянством накопления [7] и краевого угла смачивания.

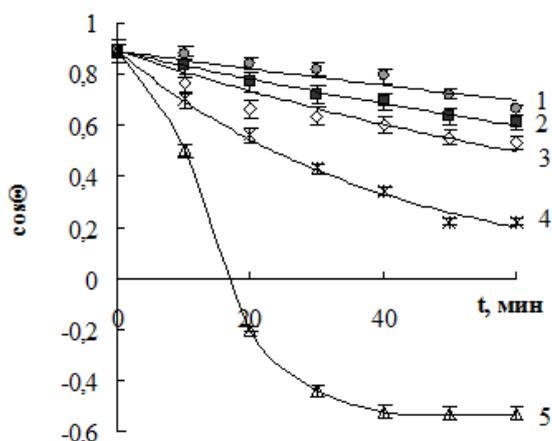


Рис. 1. Влияние природы металла на величину краевого угла смачивания поверхности стеклянной пластинки, покрытой материалом межфазных образований. Система: 0,1 М водный раствор Cu(II) (1), Co(II) (2), Ni(II) (3), Nd(III) (4), Ho(III) (5) (pH 5,3) / 0,1 М раствор Д2ЭГФК в гептане

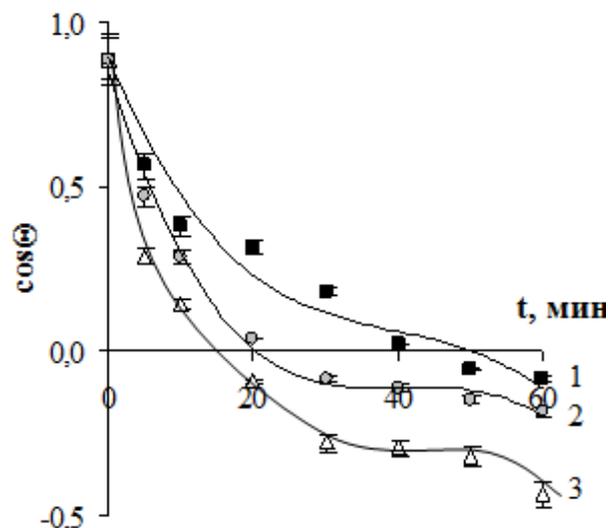


Рис. 2. Влияние начальной концентрации Er(III) на краевой угол смачивания поверхности стеклянной пластинки, покрытой материалом межфазных образований. Система: 0,01 М (1), 0,05 М (2) и 0,1 М (3) водный раствор ErCl₃ (pH 5,3) / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в гептане

Избыточное по сравнению со стехиометрическим количество Д2ЭГФК в системе приводит к понижению накопления ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида в межфазном слое, что приводит к повышению гидрофильности материала межфазных образований с увеличением начальной концентрации экстрагента (рис. 3).

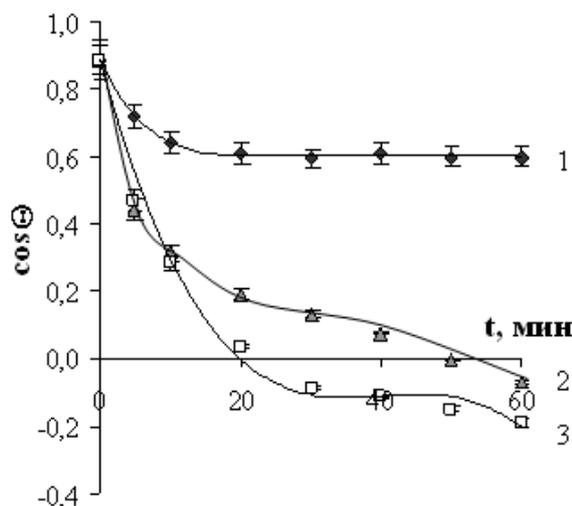


Рис. 3. Влияние начальной концентрации экстракционного реагента на краевой угол смачивания поверхности стеклянной пластинки, покрытой материалом межфазных образований. Система: 0,05 М водный раствор ErCl₃ (pH 5,3) / 0,01 М (1), 0,03 М (2) и 0,05 М (3) раствор Д2ЭГФК в гептане

В табл. 1 представлены данные по модификации различных поверхностей материалом на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла, при времени его синтеза 60 мин.

Таблица 1. Краевой угол смачивания модифицированных поверхностей

Материал на основе ди-(2-этилгексил) фосфата	Краевой угол смачивания (θ), °					Доля кристалличности, %
	Стекло	Ткань из хлопка	Провод		Кожа	
			Медный	Алюминиевый		
Cu(II)	41 ± 2	7 ± 0,5	57 ± 2	67 ± 2	70 ± 2	7,7
Cd(II)	37 ± 2	5 ± 0,2	53 ± 2	62 ± 2	70 ± 2	14,8
Ho(III)	116 ± 3	20 ± 1	110 ± 3	122 ± 3	102 ± 3	25,8
без нанесения	27	~ 0	45	48	67	

Таким образом, материал на основе солей Д2ЭГФК с редкоземельным элементом обладает гидрофобными свойствами, позволяя модифицировать твердые поверхности различных изделий и деталей, придавая им водоотталкивающую способность.

Список литературы

1. Marmur A. From Hydrophilic to Superhydrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials // *Langmuir*. – 2008. – V. 24, № 14. – P. 7573-7579.
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619-638.
3. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. – М.: Химия. 1975. – С. 166–172.
4. Хананашвили Л.М. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимеров. – М.: Химия. 1998. – С. 492–496.

5. Алиев А.Д., Бойнович Л.Б., Буховец В.Л. и др. Супергидрофобные покрытия на основе нанотрубок нитрида бора: механизм супергидрофобности и самовосстановление высокогидрофобных свойств // *Российские нанотехнологии*. – 2011. Т. 6, № 9 - 10. – С. 57 – 64.

6. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Гидрофобные материалы на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // *Журнал физической химии*. – 2018. – Т. 92, № 3. – С. 457-461.

7. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Накапливание некоторых редкоземельных элементов в динамическом межфазном слое экстракционной системы // *Химическая технология*. – 2009. – Т. 10, № 5. – С. 296-301.

8. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // *Mendeleev Communication*. – 2018. – V.28, № 1. – P. 110-112.

УДК 544.773.33

Трофимова Е.С., Мезина Е.Д., Ломакина Д.Д., Новикова А.А., Мурашова Н.М.

МИКРОЭМУЛЬСИИ И ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ ФОСФОЛИПИДОВ ДЛЯ ТРАНСДЕРМАЛЬНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Трофимова Екатерина Сергеевна, аспирант, кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: kat15ka@mail.ru;

Мезина Екатерина Дмитриевна, магистрант 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ломакина Дарья Дмитриевна студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Новикова Анастасия Андреевна студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано влияние органического растворителя и состава образца соевого лецитина на солюбилизационную емкость системы лецитин – олеиновая кислота – органический растворитель - вода. Отмечено, что если в образце лецитина в качестве примесей присутствуют другие фосфолипиды, то солюбилизационная емкость системы по воде существенно возрастает. Замена додекана на вазелиновое масло в указанной системе приводит к снижению солюбилизационной емкости по воде. Была изучена скорость высвобождения красителя Родамина С в физиологический раствор из микроэмульсии и жидкого кристалла на основе лецитина. Установлено, что скорость высвобождения из жидкого кристалла в 10 раз меньше скорости высвобождения из микроэмульсии при одинаковых условиях проведения эксперимента.

Ключевые слова: микроэмульсия, жидкие кристаллы, лецитин, высвобождение лекарственного вещества, наноструктурированные системы, наномедицина.

MICROEMULSIONS AND LIQUID CRYSTALS OF PHOSPHOLIPIDS FOR TRANSDERMAL DRUG DELIVERY

Trofimova E.S., Mezina E.D., Lomakina D.D., Novikova A.A., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of an organic solvent and the composition of a soy lecithin sample on the solubilization capacity of the lecithin-oleic acid-organic solvent-water system was studied. It is noted that if other phospholipids are present in the lecithin sample as impurities, the solubilization capacity of the system over water substantially increases. Replacement of dodecane with vaseline oil in this system leads to a decrease in the solubilization capacity of water. The rate of release of Rodamine C dye into a physiological solution of a microemulsion and a liquid crystal based on lecithin was studied. It is found that the rate of release from the liquid crystal is approximately 10 times lower than the release rate from the microemulsion under the same experimental conditions.

Keywords: microemulsion, liquid crystals, lecithin, drug release, nanostructured systems, nanomedicine.

Наноструктурированные системы на основе лецитина, который является поверхностно-активным веществом природного происхождения, перспективны в качестве материалов для адресной доставки лекарственных веществ. Особый интерес представляют самоорганизующиеся наноструктуры, такие как микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы. В отличие от липосом, эти наноструктуры являются термодинамически стабильными (лиофильными коллоидными системами), они образуются самопроизвольно при смешивании необходимых компонентов и при неизменном составе и температуре могут существовать неограниченно долго. Следствием термодинамической стабильности являются достоинства этих носителей с точки зрения технологии - простые методы получения, зависимость свойств только от состава системы и их независимость от условий смешивания компонентов, возможность длительных сроков хранения [1].

Целью работы являлось изучение свойств микроэмульсий и жидких кристаллов на основе лецитина как систем для трансдермальной доставки лекарственных веществ.

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). В системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствии соПАВ, лецитин не образует микроэмульсии. Для тройных систем лецитин – алифатический углеводородный растворитель – вода характерно образование других наноструктур – лиотропных жидких кристаллов и лецитиновых органогелей [2-4]. В качестве соПАВ могут выступать вещества биологического происхождения, например, олеиновая кислота или фосфолипиды, содержащиеся в виде примесей в коммерческих образцах соевого лецитина.

Было изучено влияние растворителя и состава фосфолипидного концентрата на верхнюю по воде границу однофазной области микроэмульсии в системе лецитин - олеиновая кислота - органический растворитель - вода при 25 °С. В качестве образцов лецитина были выбраны высокоочищенный соевый лецитин Lipoid S 100 с содержанием фосфатидилхолина 96,3% мас. и соевый лецитин Acros Organics с содержанием фосфатидилхолина 22% мас. В качестве органического растворителя использовали додекан и вазелиновое масло.

Вазелиновое масло используется как нейтральная и совместимая с большим количеством лекарственных компонентов основа для мазей, гелей и кремов. При нанесении на кожу вазелиновое масло образует водонепроницаемую плёнку, что используется при внесении его в различные защитные составы, но является недостатком при создании косметических средств. Чтобы избежать образования пленки на поверхности кожи и улучшить транспорт биологически активных веществ, можно использовать в составе композиции натуральные растительные масла, по своей природе обладающие хорошей проникающей способностью, питающие и смягчающие кожу [5].

Полученные зависимости значений максимальной солубилизационной емкости ($W_{кр}$) от соотношения молярных концентраций соПАВ и ПАВ (олеиновой кислоты и лецитина) представлены на рис. 1.

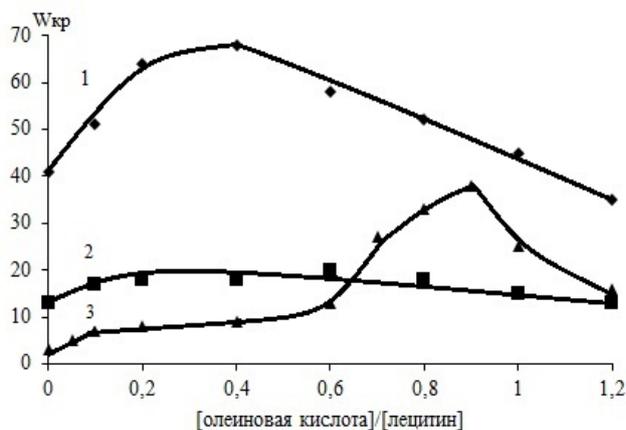


Рис.1. Солубилизационная емкость образцов микроэмульсии 1- лецитин Acros Organics-олеиновая кислота - додекан – вода; 2 - лецитин Acros Organics - олеиновая кислота – вазелиновое масло – вода; 3 – лецитин Lipoid S100 – олеиновая кислота – додекан - вода при различных молярных соотношениях [олеиновая кислота]/[лецитин]

Таким образом, если в образце лецитина в качестве примесей присутствуют другие фосфолипиды, то солубилизационная емкость системы по воде существенно возрастает. Максимальное значение $W_{кр}$ для микроэмульсии на основе лецитина с содержанием основного вещества 22% мас. составило 68 (кривая 1), а для микроэмульсии на основе лецитина с содержанием фосфатидилхолина 96,3 % мас. было 38 (кривая 3).

Замена додекана на вазелиновое масло в изученной системе приводит к снижению солубилизационной емкости по воде. Максимальное значение $W_{кр}$ для микроэмульсии в вазелиновом масле составило 20 (кривая 2), а для микроэмульсии в додекане было 68 (кривая 1).

Образование микроэмульсий обычно объясняют снижением межфазного натяжения между водной и органической фазами до сверхнизких значений (порядка 10^{-3} Н/м). Было изучено межфазное натяжение между водой и раствором лецитина и олеиновой кислоты в додекане при соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин] = 0,8. В эксперименте был использован лецитин Lipoid S100. Полученные данные представлены на рисунке 2.

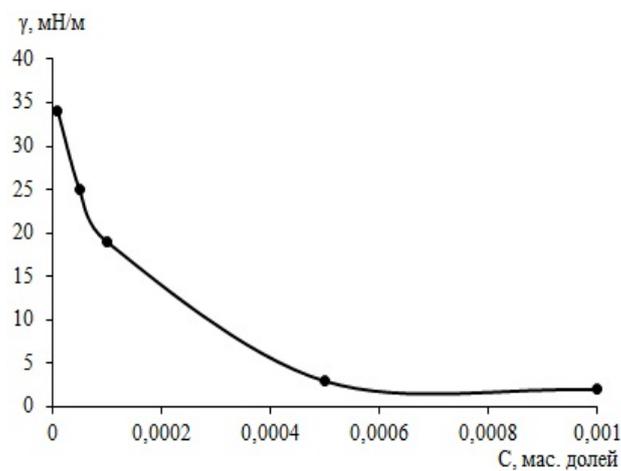


Рис.2. Зависимость межфазного натяжения от концентрации смеси ПАВ-соПАВ в системе лецитин-олеиновая кислота-додекан-вода при соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин] = 0,8.

Межфазное натяжение в изученной системе достигает сверхнизких значений, что свидетельствует об образовании микроэмульсии.

Чтобы определить структуру полученных микроэмульсий (прямые или обратные), была исследована их электропроводность. На рисунке 3 представлен график зависимости десятичного логарифма удельной электропроводности ($\lg \kappa$) от содержания воды (W) для микроэмульсии в системе лецитин Lipoid S 100 - олеиновая кислота - додекан - вода. Во всем исследуемом диапазоне концентраций воды микроэмульсия оставалась обратной, электропроводность возрастала при повышении содержания воды.

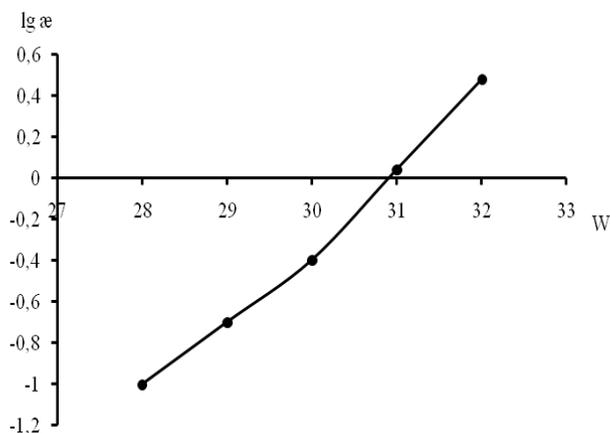


Рис.3. Зависимость десятичного логарифма удельной электропроводности ($\lg \kappa$) от содержания воды (W) для микроэмульсии в системе лецитин Lipoid S 100 - олеиновая кислота - додекан - вода при соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин] = 0,8 и $T=25^{\circ}\text{C}$

Одной из важнейших биофармацевтических характеристик любой лекарственной формы является высвобождение лекарственного вещества. На стадии фармацевтической разработки возможно использовать методы, основанные на диализе. Для определения кинетики высвобождения водорастворимых лекарственных веществ была использована система на основе физиологического раствора с водорастворимым красителем Родамином С. Для диализа была использована регенерированная целлюлозная трубчатая мембрана Cellu-Sep (MFPI, США) с размером пор 3,5 кДа, концентрация красителя в микроэмульсии и жидком кристалле – 0,2 мас. %.

Для сравнения скорости высвобождения лекарственного вещества использовались микроэмульсия и жидкий кристалл на основе лецитина, описанные в [5] и [4], соответственно. На рисунке 4 представлена зависимость оптической плотности раствора (D) от времени высвобождения Родамина С (t , час).

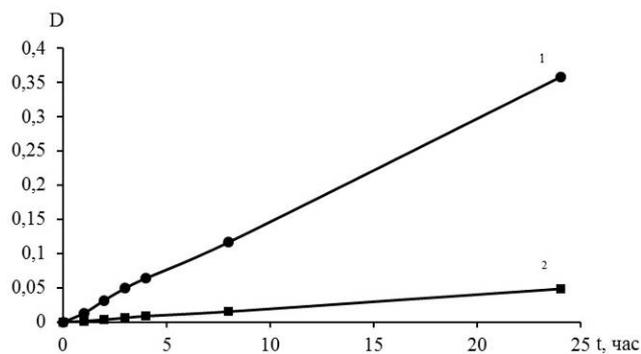


Рис.4. Профиль высвобождения Родамина С в 1 – микроэмульсии и 2 – жидком кристалле в зависимости от времени

Полученные зависимости имеют линейный характер, концентрация выделившегося вещества невысока и составляет 1,24 % для жидкого кристалла и 10,5% для микроэмульсии за 24 часа диализа. Полученный результат свидетельствует о возможности создания препаратов пролонгированного действия.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т.10, № 7-8. – С. 5-14.
2. Мурашова Н.М., Юртов Е.В., Кузнецова Е.А. Получение и свойства жидких кристаллов в системе фосфолипиды — вазелиновое масло — вода // Химическая технология. – 2013. - N 8.- С. 492-498.
3. Юртов Е.В., Мурашова Н.М. Лецитиновые органогели в углеводородном масле // Коллоидный журн.- 2003. - №1. - С.124-128.
4. Мурашова Н.М., Костюченко М.Ю., Бизюкова А.Н., Юртов Е.В. Жидкокристаллическая композиция для трансдермальной доставки биологически активных веществ // Патент России №2623210. 2017. Бюл. № 18.
5. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина // Патент России № 2620250. 2017. Бюл. № 15.

УДК 544.773.33

Трофимова Е.С., Мурашова Н.М.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ЛЕЦИТИН - ОЛЕИНОВАЯ КИСЛОТА - ДОДЕКАН – ВОДА

Трофимова Екатерина Сергеевна, аспирант, кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: kat15ka@mail.ru;

Мурашова Наталья Михайловна, к.х.н., доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Исследовано влияние биологически совместимого соПАВ - олеиновой кислоты на область существования и реологические свойства системы лецитин – додекан – вода. Изучен структурный переход от органогеля к микроэмульсии при соотношениях [олеиновая кислота]/[лецитин] от 0 до 1,2. Установлено, что присутствие олеиновой кислоты в низких концентрациях приводит к расширению области существования лецитиновых органогелей. При соотношении [олеиновая кислота]/[лецитин]>0,6 в системе лецитин - олеиновая кислота - додекан - вода существует низковязкая обратная микроэмульсия. Полученные данные позволят разработать системы для адресной доставки лекарственных веществ на основе лецитина.

Ключевые слова: микроэмульсия, органогель, обратные мицеллы, лецитин, реологические свойства, наноструктурированные системы, трансдермальный транспорт лекарственных веществ.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF THE SYSTEM LECITHIN-OLEIC ACID-DODECANE-WATER

Trofimova E.S., Murashova N.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The influence of biologically compatible cosurfactant - oleic acid on the region of existence and rheological properties of the lecithin - dodecane - water system was studied. The structural transition from an organogel to a microemulsion at the ratio [oleic acid] / [lecithin] from 0 to 1.2 was studied. It was found that the presence of oleic acid at low concentrations leads to an expansion of the field of existence of lecithin organogels. At the ratio [oleic acid] / [lecithin]> 0.6 in the lecithin-oleic acid-dodecane-water system, there is a low-viscosity reverse microemulsion. The obtained data will allow developing systems for the targeted drug delivery based on lecithin.

Keywords: microemulsion, organogel, reverse micelles, lecithin, rheological properties, nanostructured systems, transdermal drug delivery

Перспективными системами для адресной доставки лекарственных веществ являются наноструктуры на основе лецитина, такие как органогели и микроэмульсии. Достоинствами самоорганизующихся систем на основе лецитина являются их биосовместимость, возможность сольубилизации биологически активных водорастворимых веществ, способность ускорять транспорт веществ через кожу, простота получения. Структура лецитиновых органогелей представляет собой пространственную сеть из цилиндрических обратных мицелл. Лецитиновые органогели существуют в системе лецитин - органический растворитель - вода в широкой области концентраций лецитина (от десятых долей до десятков массовых процентов) и узком диапазоне концентрации воды (сотые и десятые доли процента). Гелеобразование, которое начинается при определенном соотношении молярных концентраций воды и лецитина $W_0=[H_2O]/[лец]$, сопровождается резким (на несколько порядков) возрастанием вязкости системы и появлением упругих свойств. При этом

происходит переход от сферических мицелл, существующих в безводном растворе, к цилиндрическим. Длинные и гибкие мицеллы лецитина, которые часто называют червеобразными, при превышении определенной пороговой концентрации способны переплетаться между собой и образовывать пространственную структуру геля. Когда концентрация воды превышает предел существования органогеля ($W_{кр}$), вязкость системы падает, и наблюдается ее разделение на две или три фазы [1,2].

Микроэмульсии – термодинамически устойчивые изотропные дисперсии масла и воды, содержащие капли нанометрового размера, стабилизированные поверхностно-активным веществом (веществами). Благодаря присутствию водной и органической фаз, микроэмульсии являются «универсальными растворителями» способными одновременно включать гидрофильные и гидрофобные вещества. Микроэмульсии обладают значительно большим, по сравнению с мицеллярными системами, внутренним объемом капель, это обеспечивает

большую солубилизационную емкость таких систем. Поэтому обратные микроэмульсии могут включать водорастворимые лекарственные вещества в более высоких концентрациях, чем обратные мицеллы.

В тройных системах лецитин – масло – вода, т.е. в отсутствии второго ПАВ (соПАВ), лецитин не образует микроэмульсии. Для образования микроэмульсии в системах лецитин – масло – вода требуется присутствие второго специально подобранного поверхностно-активного вещества – соПАВ. Для получения микроэмульсии на основе лецитина было предложено использовать в качестве соПАВ нетоксичное и биологически совместимое вещество - олеиновую кислоту [3].

Целью данной работы являлось изучение реологических свойств системы лецитин – додекан – вода в присутствии биосовместимого соПАВ – олеиновой кислоты.

Исследование системы лецитин - олеиновая кислота - додекан - вода проводили при 25 °С при соотношении $a = [\text{олеиновая кислота}]/[\text{лецитин}]$ от 0 до 1,2 и фиксированной концентрации лецитина, равной 10 масс. %.

Зависимости динамической вязкости (η , Па*с) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$, с⁻¹) (кривые течения) образцов с одинаковым содержанием воды $W=5,0$ и различной концентрацией олеиновой кислоты представлены на рис. 1. Для сравнения на этом же графике приведена кривая течения органогеля без олеиновой кислоты при $W=2,0$. Все исследованные образцы представляют собой неньютоновские жидкости, их вязкость снижается с увеличением скорости сдвига. В зависимости от содержания олеиновой кислоты значения вязкости исследованных образцов изменяются на несколько порядков - от десятков Па*с для органогеля без олеиновой кислоты до сотых и тысячных долей Па*с для микроэмульсии при $a=0,8$ и $a=0,9$. При низких скоростях сдвига наблюдается существенное снижение вязкости при повышении концентрации олеиновой кислоты. Например, при скорости сдвига 3,0 с⁻¹ вязкость органогеля без олеиновой кислоты равна 22,8 Па*с, для образцов с $a=0,1$, 0,2 и 0,4 ее величина составляет 2,2, 1,4 и 0,53 Па*с соответственно. Можно предположить, что происходит разрушение пространственной структуры органогеля и постепенный переход к структуре микроэмульсии. Для образцов микроэмульсии при $a=0,8$ и $a=0,9$ вязкость при высоких скоростях сдвига становится сопоставима по порядку величин с вязкостью растворителя - додекана, которая равна $1,38 \cdot 10^{-3}$ Па*с.

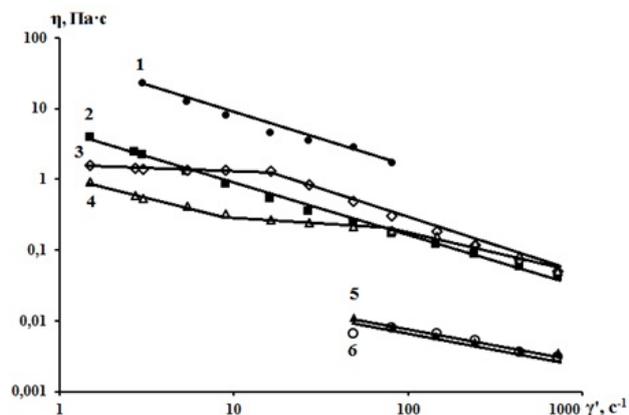


Рис. 1. Кривые течения образцов в системе лецитин – олеиновая кислота – додекан – вода ($C_{\text{лец}} = 10$ масс. %) с различным соотношением $a = [\text{олеиновая кислота}]/[\text{лецитин}]$: 1 – 0,0; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,4; 5 – 0,8; 6 – 0,9.

Для того, чтобы лучше понять структурные переходы в системе лецитин - олеиновая кислота - додекан – вода, было исследовано влияние олеиновой кислоты на верхнюю по воде границу однофазной области (области существования органогеля или микроэмульсии).

Полученные данные позволяют разделить однофазную область на 3 участка:

1. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0 до 0,2, где наблюдается рост $W_{\text{кр}}$ от 3 до 8 при повышении концентрации соПАВ. Образцы обладают высокой и средней вязкостью и представляют собой гель.

2. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0,2 до 0,6, в которой наблюдается незначительный рост $W_{\text{кр}}$ с повышением концентрации соПАВ. Это переходная область между областями 1 и 3.

3. Область соотношений концентраций олеиновой кислоты и лецитина от 0,6 до 1,2, где значения $W_{\text{кр}}$ для изученных образцов больше 15. Считается, что систему можно называть микроэмульсией, если значения W превышают 10 или 15, меньшие значения W соответствуют обратным мицеллам [4]. Образцы обладают низкой вязкостью, характерной для микроэмульсий. При увеличении концентрации соПАВ наблюдается сначала значительное расширение однофазной области до $W_{\text{кр}}=38$ (что соответствует содержанию воды 8,4 масс. %) при $a=0,9$, а потом снижение $W_{\text{кр}}$.

С помощью метода динамического светорассеяния было проанализировано влияние концентрации олеиновой кислоты на структуру агрегатов в системе лецитин – олеиновая кислота – додекан – вода (табл.1). Показано, что значения гидродинамического диаметра для образцов с высоким содержанием олеиновой кислоты, соответствующих области 3 (область микроэмульсии), существенно ниже, чем для образцов с низким содержанием соПАВ, соответствующих области органогеля.

Таблица 1. Значения гидродинамического диаметра агрегатов в системе лецитин – олеиновая кислота – додекан – вода

[олеиновая кислота]/[лецитин]	0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1	1,2
W кр	3	7	8	9	13	33	38	25	16
Средний гидродинам. диаметр, нм (при W=5,0)	-	9,1±0,5	10,1±0,1	10,1±0,1	8,3±0,5	6,5±0,1	5,2±0,4	5,1±0,3	5,6±0,1

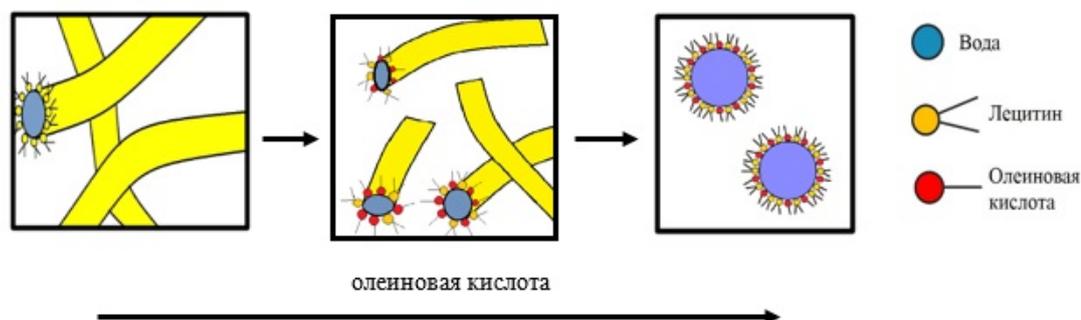


Рис. 2. Схема структурного перехода от лецитинового органогеля, образованного цилиндрическими мицеллами, к микроэмульсии.

Для образцов с параметром a , равным от 0,1 до 0,4, величины гидродинамического диаметра имеют близкие значения. Можно предположить, что введение олеиновой кислоты до соотношения $a \leq 0,4$ не приводит к значительному изменению формы агрегатов – мицеллы остаются цилиндрическими, но более короткими. Наблюдаемое снижение вязкости гелей при повышении количества олеиновой кислоты можно объяснить уменьшением прочности пространственной сети геля за счет снижения контурной длины мицелл. При дальнейшем росте концентрации соПАВ форма агрегатов все больше приближается к сферической, пространственная сеть распадается и вязкость системы по порядку величин приближается к вязкости растворителя (рис. 2).

Таким образом, присутствие олеиновой кислоты в низких концентрациях ($a = [\text{олеиновая кислота}]/[\text{лецитин}] < 0,2$) приводит к расширению области существования лецитиновых органогелей, при этом пространственная структура гелей сохраняется. Рост соотношения $a = [\text{олеиновая кислота}]/[\text{лецитин}]$ от 0,2 до 0,6 приводит к плавному расширению однофазной области и перестройке структуры агрегатов от обратных цилиндрических мицелл к каплям микроэмульсии. При $a > 0,6$ в системе лецитин - олеиновая кислота - додекан - вода существует низковязкая обратная

микроэмульсия, которая может содержать до 8,4 масс.% воды.

Полученные данные позволят разработать системы для адресной доставки лекарственных веществ на основе лецитина, обладающие широким диапазоном реологических свойств: от органогелей с вязкостью десятки Па*с до микроэмульсий с вязкостью тысячные доли Па*с.

Список литературы

1. Мурашова Н.М., Юртов Е.В. Лецитиновые органогели как перспективные функциональные наноматериалы // Российские нанотехнологии, 2015. Т.10, №7-8. С. 5-14.
2. Yurtov E.V., Murashova N.M. Lecithin Organogels in Hydrocarbon Oil // Colloid Journal. 2003. V. 65, N 1, P.114-118.
3. Мурашова Н.М., Трофимова Е.С., Юртов Е.В. Композиция на основе лецитина // Патент России № 2620250. 2017. Бюл. № 15.
4. Rakshit A.K., Moulik S.P. Physicochemistry of W/O Microemulsions: Formation, Stability, and Droplet Clustering. In: Fanun M.(Ed.) Microemulsions: Properties and Applications. CRC Press. Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York. pp. 17-57.

УДК 678.06: 691.175.5/8

Хай Х.Т., Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В.

ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ

Хоанг Тхань Хай, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: kostroma12@gmail.com

Серцова Александра Анатольевна, к.х.н, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Маракулин Станислав Игоревич, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Юртов Евгений Васильевич, д.х.х, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия,

125482, Москва, ул. Героев Панфиловцев д.20

В работе получали огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе полиэфирных смол. Установлено, что использование наночастиц ZnO и воды в качестве антипиренов способствует снижению скорости горения и увеличению образования коксового остатка наноматериала на основе полиэфирной смолы.

Ключевые слова: наночастицы оксидов металлов, антипирены, наноматериалы, огнестойкость, термостойкость.

FIRE-AND THERMOSTENING NANOMATERIALS BASED ON POLYESTER RESINS

Hoang T.H., Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Fire-and heat resistant composite nanomaterials based on polyester resins were obtained in the work. It has been established that the use of ZnO nanoparticles and water as flame retardants reduces the burning rate and increases the formation of the coke residue of the nanomaterial based on polyester resin.

Keywords: nanoparticles of metal oxides, flame retardants, nanomaterials, fire resistance, heat resistance.

Полимерные композиционные материалы на основе полиэфирных смол обладают рядом уникальных свойств, среди которых высокая ударопрочность и химическая стойкость, а основным недостатком является их низкая устойчивость к открытому пламени и высоким температурам. Это является основным сдерживающим фактором их более масштабного внедрения в области, предъявляющие повышенные требования к показателям пожарной опасности и горючести материалов.

Существует несколько основных подходов к проблеме снижения горючести и повышения термической стабильности полимерных материалов. Эффективным способом является использование наполнителей – антипиренов. На сегодняшний день основными веществами, используемыми в качестве антипиренов являются галогенсодержащие соединения, но их применение резко сокращается в связи с их высокой токсичностью. Такие соединения в процессе горения и эксплуатации выделяют большое количество токсичных веществ и не решают основную проблему горючести полимерных композиционных материалов – токсичность продуктов горения. Неорганические соединения металлов способны решить проблему горючести и токсичности полимеров [1].

В настоящей работе для придания композиционным материалам на основе полиэфирных смол повышенных термо- и

огнестойких характеристик использовали наночастицы оксидов металлов и воду [2]. Наночастицы оксидов металлов способствуют созданию защитного поверхностного слоя и образованию коксового остатка, а вода, находящаяся в полимерной матрице в виде микросфер способствует охлаждению конденсированной фазы полимерного материала и снижению экзотермических эффектов процесса деструкции материала [3,4]. Также в работе большое внимание уделяли процессу получения композиционных наноматериалов на основе полиэфирных смол, так как для обеспечения высоких эксплуатационных и термо- и огнестойких характеристик материала необходимо равномерное распределение антипирена (наночастиц оксидов металлов и воды) в матрице полимера [5].

Процесс получения разделили на два этапа:

1) Получение устойчивых эмульсий полиэфирных смол, содержащих наночастицы оксидов металлов, поверхностно-активное вещество и воду.

2) Получение композиционных наноматериалов химическим отверждением устойчивых эмульсий полиэфирных смол.

В работе в качестве антипиренов использовали наночастицы оксидов металлов ZnO и MgO, и наночастицы ZnO и MgO, покрытые оболочкой SiO₂. Наночастицы ZnO и MgO получали методом осаждения из раствора с последующим отжигом

образовавшегося осадка при температурах от 300 до 500°C. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что средний размер наночастиц ZnO равен 30 нм. Наночастицы MgO представляют пластинки толщиной менее 10 нм и длиной 30-50 нм.

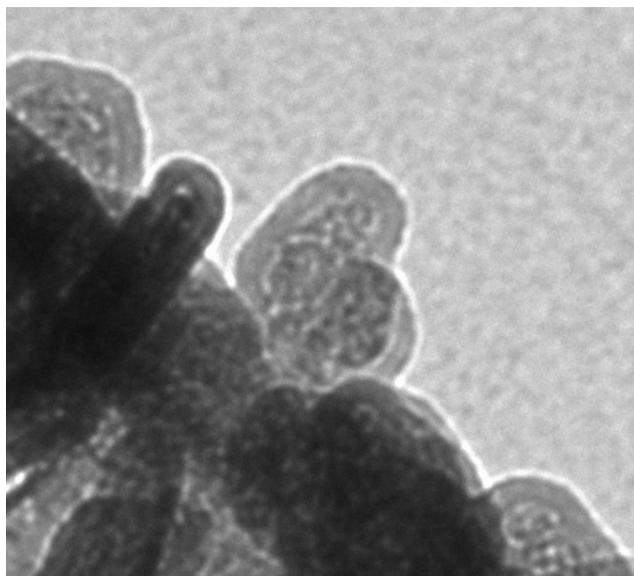


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц MgO@SiO₂

Наночастицы оксидов металлов ZnO и MgO, покрытые оболочкой SiO₂ получали используя в качестве прекурсора тетраэтоксисилан (ТЭОС). Для этого наночастицы ZnO или MgO смешивали с аммиаком, затем добавляли тетраэтоксисилан (ТЭОС) в разных концентрациях. Выдерживали полученный раствор в течении 6 часов. Полученный осадок MgO@SiO₂ или ZnO@SiO₂ сушили, промывали, отжигали в муфельной печи при 500° С, в течение 3 часов. С помощью ПЭМ) установлено, что размеры полученных наночастиц MgO@SiO₂ в диапазоне 50 нм, оболочка SiO₂ около 10 нм, размеры ZnO@SiO₂ 30 нм, оболочка SiO₂ 10 нм. Наличие оболочки на поверхности наночастиц оксидов металлов подтверждали методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунке 1 приведено ПЭМ-изображение полученных наночастиц MgO@SiO₂.

В работе большое внимание уделяли получению устойчивых эмульсий полиэфирных смол, содержащих наночастицы оксидов металлов, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и воду, т.к это необходимое условие создания огне- и термостойких композиционных материалов. Для этого в работе исследовали влияние концентрации и типа поверхностно-активного вещества на образование устойчивых эмульсий, времени, концентрации воды и наночастиц оксидов металлов, а также размер капель микроэмульсии.

В таблице 1 приведены данные по устойчивости эмульсии в зависимости от концентрации ПАВ. Было установлено, что при концентрации неионогенного Span-80 равной 0,75 масс.% эмульсия полиэфирная смола/вода/наночастицы оксидов металлов устойчива более 120 часов. Такого времени достаточно для дальнейшего получения

композиционных наноматериалов химическим отверждением эмульсий полиэфирных смол.

Таблица 1 Исследование зависимости времени устойчивости эмульсии от концентраций Span- 80

№	Концентрация Span- 80	Время устойчивости эмульсий, час
1	0.25%	6
2	0.5%	15
3	0.75%	Более 120
4	1%	48
5	1.25%	30

Огне- и термостойкие композиционные наноматериалы на основе полиэфирных смол получали химическим отверждением устойчивых эмульсий полиэфирных смол, содержащих наночастицы ZnO, MgO, MgO@SiO₂ или ZnO@SiO₂, Span- 80 и воду.

Образцы получали с использованием ускорителя и инициатора отверждения, перемешивая при температуре 50°С в течении 2х часов. На рисунке 2 образцы наноматериалов на основе полиэфирной смолы, содержащие 2 масс.% наночастиц ZnO и воду в концентрации 20, 10 и 0 масс.%.



Рис. 2. Образцы материалов на основе полиэфирной смолы с наночастицами ZnO, и водой в концентрации 20, 10 и 0 масс.% (слева направо)

В работе исследовали влияния наночастиц оксидов металлов и воды в различных концентрациях на огне- и термостойкие характеристики композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы. Оценивали теплостойкость, степень карбонизации, скорость горения и другие характеристики.

В таблице 2 приведены результаты исследования скорости горения композиционных наноматериалов на основе полиэфирной смолы, проведенные в соответствии ГОСТ и величины коксового остатка. Установлено, наибольшее влияние на скорость горения и величину карбонизированного остатка оказывают наночастицы ZnO и вода в концентрациях 2 масс.% и 20 масс. % соответственно.

Таблица 2 Исследование скорости горения полученных композиционных материалов

№	Состав образцов	Скорость распространения пламени
1	ПЭ+ 2% ZnO без воды	0.74 мм/ с
2	ПЭ+ 20% воды без частиц	0.61 мм/с
3	ПЭ+ 2% MgO@SiO ₂ и 20% воды	0.53 мм/с
4	ПЭ+ 2% ZnO и 20% воды	0.48 мм/с

Полученные результаты позволяют сделать об эффективности использования ZnO, MgO, MgO@SiO₂ или ZnO@SiO₂ и воды для повышение

огне- и термостойких характеристик композитов на основе полиэфирных смол.

Список литературы

1. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. Metal compound nanoparticles: Flame retardants for polymer composites // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87, N.6, P.1395-1402.
2. El-Sabbagh S.H., Ahmed N.M., Turkey G.M., Selim M.M. et al. // Progress in Rubber Nanocomposites. 2017. P. 249.
3. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano) fillers in polymer blends // Progress in Polymer Science. 2014. Vol. 39. P. 1526-1563.
4. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние наночастиц оксида цинка на механизм термической деструкции композиционных материалов на основе полиметилметакрилата. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 30, № 12 (181). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016, с. 6-8.
5. Сербин С.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние типов замедлителей горения на горючесть и оптические свойства полиметилметакрилата // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 29, № 6. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. С. 130-132.

УДК 678.06: 691.175.5/8

Хай Х.Т., Хархуш А.А., Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В.

РАЗРАБОТКА АНТИПИРЕНОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА И БОРАТА ЦИНКА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОГНЕ- И ТЕРМОСТОЙКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ

Хоанг Тхань Хай, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: kostroma12@gmail.com;

Хархуш Анмар Аднан, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: Anmar_adnan1983@yahoo.com

Серцова Александра Анатольевна, к.х.н, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии, email: safurochka@gmail.com

Маракулин Станислав Игоревич, аспирант кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Юртов Евгений Васильевич, д.х.н, профессор, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125482, Москва, ул. Героев Панфиловцев д.20

В настоящей работе получали наночастицы оксида и бората цинка различной морфологии. Полученные наночастицы будут использованы в качестве веществ, понижающих горючесть и повышающих термостойкость композиционных материалов на основе ПВХ.

Ключевые слова: композиционные наноматериалы, антипирены, наночастицы оксида цинка, наночастицы бората цинка, горючесть, термостойкость.

FLAME RETARDANTS BASED ON NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE AND ZINC BORATE TO INCREASE FIRE AND HEATRESISTANT OF PLASTICIZED PVC

Hoang T.H., Harhoosh A.A., Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the present work, nanoparticles of zinc oxide and borate of different morphology were obtained. These nanoparticles will be used as flame retardants. It increase fire- and heat resistant of composite materials based on PVC.

Keywords: composite nanomaterials, flame retardants, zinc oxide nanoparticles, zinc borate nanoparticles, flammability, heat resistance.

Современное развитие производства, технологии и науки невозможно представить без использования полимерных композиционных материалов. Однако большая часть промышленно выпускаемых полимерных композиционных материалов являются легкогорючими веществами [1]. Они не устойчивы к действию температуры и открытого пламени и горят с выделением большого количества токсичных продуктов горения [2]. Это является основным сдерживающим фактором их более широкомасштабного внедрения в области, предъявляющие высокие требования к показателям пожароопасности и горючести материалов.

Существует несколько основных подходов к снижению горючести полимерных материалов, наиболее эффективным из них является введение в состав композита замедлителей горения различной природы. Подбор состава и концентрации антипиренов является сложной задачей, решение которой осуществляется опытным путем и значительно зависит от материала и условий его эксплуатации. В настоящий момент в качестве антипиренов активно используются галогенсодержащие соединения. Они эффективно снижают горючесть полимерных материалов, но в процессе горения полимерных композиционных материалов, содержащих галогенсодержащие соединения, выделяются токсичные вещества [2] и не решают основной проблемы горючести и

термостойкости полимерных композиционных материалов. В связи с этим актуальной задачей является исследование возможности снижения горючести полимерных материалов с применением новых видов антипиренов.

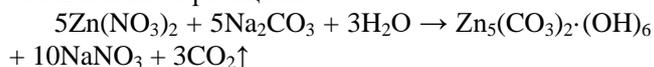
Решить проблему горючести и токсичности одновременно способны неорганические металлсодержащие вещества (соли, гидроксиды, оксиды металлов). Они снижают горючесть материала и не образуют токсичных веществ в процессе горения полимерного композита. Однако использование неорганических металлсодержащих антипиренов имеет ряд ограничений. Прежде всего для достижения высоких огнестойких характеристик полимерного композиционного материала необходимости вводить большое количество добавки, более 40 масс.%. Это приводит к ухудшению технологических и физико-механических характеристик полимерных композиционных материалов. Перспективным направлением решения данной проблемы является создание полимерных композиционных материалов, содержащих наночастицы соединений металлов в качестве замедлителя горения и термической деструкции [3].

В данной работе исследовали влияние наночастиц соединений металлов в чистом виде и в качестве синергетической добавки на огне- и термостойкие характеристики пластифицированного

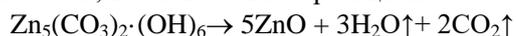
поливинилхлорида (ПВХ). ПВХ относится к самозатухающим полимерам, с кислородным индексом (КИ) равным 47%. Использование ПВХ с пластифицирующими и модифицирующими добавками способствует значительному увеличению горючести материала и снижению КИ до 18%. Термоокислительная деструкция пластифицированного ПВХ протекает с высокой скоростью и в две стадии. На первой стадии (150-200°C), происходит процесс дигидрохлорирования, которому сопутствуют экзотермические реакции окисления. На второй (200-350°C) - активная термоокислительная деструкция [4]. При горении пластифицированного ПВХ также протекают сложные процессы, поэтому механизмы снижения горючести должны быть направлены обе стадии: сдвигать температуру начала интенсивного разложения композиционного материала, замедлять процесс дигидрохлорирования, ускорять процесс сшивания макроцепей [5].

В работе для повышения огне- и термостойких свойств пластифицированного ПВХ будут использованы наночастицы ZnO и бората цинка различной формы и размера [6]. Установлено влияние формы и размера на свойства композиционных материалов на основе пластифицированного ПВХ.

Наночастицы ZnO получали методом осаждения из раствора. За основу выбрали способ, описанный в [7,8]. Для этого смешивали водные растворы $Zn(NO_3)_2$ и Na_2CO_3 , выдерживали их при постоянном перемешивании до выпадения осадка белого цвета, в соответствие с реакцией:



Выпавший осадок отделяли центрифугированием и сушили при 100°C. Затем осадок выдерживали в муфельной печи в течение 2 ч при 300 °C, в соответствие с реакцией:



В результате происходило образование наночастиц ZnO. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что средний размер наночастиц ZnO равен 30 ± 5 нм (рис.1).

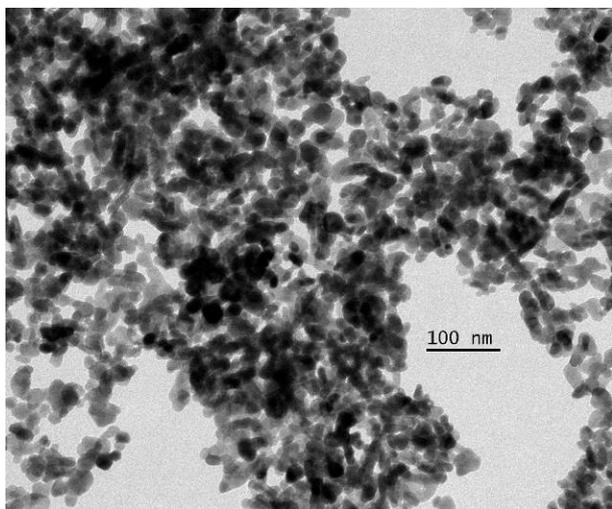
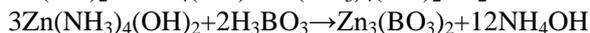
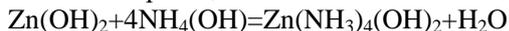


Рисунок 1. ПЭМ-изображение наночастиц ZnO

Известно [9], что наночастицы ZnO оказывают влияние преимущественно на второй стадии (250-300°C) термодеструкции ПВХ. Это связано с тем, что при температуре выше 300°C происходят процессы сшивки пластифицированного ПВХ, которые ускоряются под влиянием электрофильных веществ ($ZnCl_2$ и ZnO). В этом случае наночастицы являются катализаторами структурирования, в результате чего увеличивается выход коксового остатка, и ингибиторами процесса горения.

В работе наночастицы бората цинка получали на основе методики, описанной в [10], в соответствие с реакциями:



$Zn(OH)_2$ смешивали с водным раствором аммиака, в который затем в эквимолярном соотношении добавляли борную кислоту. Полученную смесь доводили до значения pH 10,5, после чего выпадал осадок. Варьирование условий синтеза (концентрации осадителя, интенсивности перемешивания, температуры, воздействия ультразвуком, наличия ПАВ) позволило получить частицы бората цинка различных размеров. На рисунке 2 приведено ПЭМ-изображение стержней бората цинка.

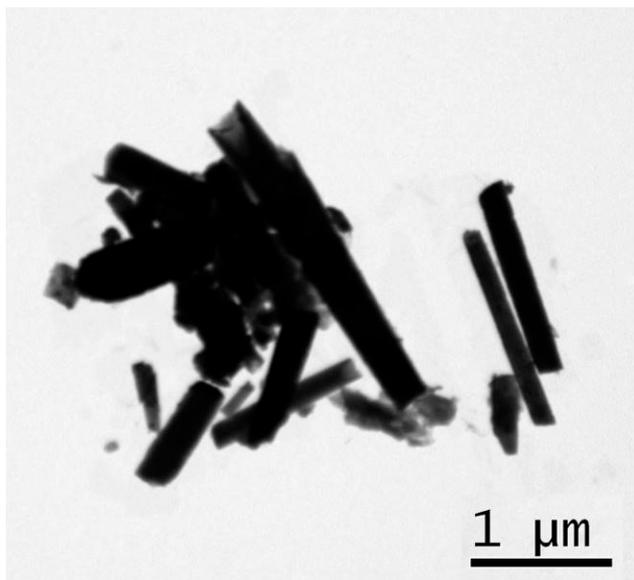


Рисунок 2. ПЭМ-изображение наночастиц бората цинка

Известно, что дегидратация бората цинка начинается при температуре около 290 °C, а в диапазоне температур 290°C – 450°C он теряет 15 % массы за счет высвобождения кристаллизованной воды. Борат цинка способствует формированию твердого остатка в горящем полимере. Этот остаток является огнестойким и может предотвратить дальнейшее прогорание композита. Борат цинка уменьшает выброс горючих газов, поскольку под действием температуры разлагается эндотермически,

Разработанные наночастицы бората и оксида цинка будут использованы в качестве антипиренов как в чистом виде, так и в качестве синергетической

добавки и к промышленным замедлителям горения – полифосфат аммония, меламин.

Список литературы

1. P. Kiliaris, C.D. Papaspyrides. Polymer Green Flame Retardants. Chapter 1 – Polymers on Fire. —2014. — 1–43
2. Aznar-Alemano O., Aminot Y., Vilà-Cano J., Köck-Schulmeyer M. Halogenated and organophosphorus flame retardants in European aquaculture samples //Science of The Total Environment. — 2018. — Vol.612. – P.492-500.
3. Taguet A., Cassagnau P., Lopez-Cuesta J.-M. Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends // Progress in Polymer Science, Vol. 39, 2014, p. 1526-1563.
4. Gilbert M. Advances in Polymer Nanocomposites. Types and Applications. Chapter 8 – Poly(vinyl chloride)(PVC)-based nanocomposites. — 2012. — P. 216–237.
5. Radhakrishnan M.N., George V. T., Gopinathan M.R. Thermogravimetric analysis of PVC/ELNR blends // Polymer Degradation and Stability. — 2007. — Vol.92. — P. 189-196.
6. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Влияние наночастиц оксида цинка на механизм термической деструкции композиционных материалов на основе полиметилметакрилата. Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Том 30. —№ 12 (181) — С. 6-8.
7. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения. Химическая технология. — 2014. — Т. 15. —№ 12. — С. 723-728.
8. Avdeeva A.V., Zang X., Muradova A.G., Yurtov E.V. Formation of Zinc Oxide Nanorods by Precipitation Method //Semiconductors. — 2017. — Vol.51. P. 1724–1727.
9. Sertsova A.A., Marakulin S.I., Yurtov E.V. Metal compound nanoparticles: Flame retardants for polymer composites // Russian Journal of General Chemistry. — 2017. — V. 87. —N.6. — P.1395-1402.
10. Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц борага цинка // Успехи в химии и химической технологии. —2013. — Т. 27. — № 6 (146). — С. 107-109.

УДК 678.5.06-416:539.21

Шевель С.А., Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА РАЗМЕР НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА СТЕРЖНЕОБРАЗНОЙ ФОРМЫ

Юртов Евгений Васильевич член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой наноматериалов и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: nanomaterial@mail.ru

Серцова Александра Анатольевна доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, кандидат химических наук. Россия, г. Москва

Маракулин Станислав Игоревич ведущий инженер кафедры наноматериалов и нанотехнологий

Шевель Сергей Андреевич Магистр кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

В работе представлены результаты изучения влияния параметров синтеза наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения. Определены зависимости получаемого размера стержней от выбранных условий синтеза. Определены оптимальные параметры синтеза для дальнейшего создания наночастиц бората цинка. Визуализация полученных образцов осуществлялась при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: наностержни оксида цинка, антипирены, оксид цинка

INFLUENCE OF PARAMETERS OF SYNTHESIS NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE NANORODS

Shevel S.A., Marakulin S.I., Sertsova A.A., Urtov E.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

125047, Moscow, Miusskaya square, house 9

The paper presents the results of studying the influence of the parameters of synthesis of zinc oxide nanoparticles of rod-shaped form by the deposition method. The dependences of the resulting rod size on the selected synthesis conditions are determined. Optimal synthesis parameters for the further development of zinc borate nanoparticles are determined. The samples were visualized by scanning electron microscopy.

Keywords: zinc oxide nanorods, flame retardants, zinc oxide

Одним из самых эффективных способов снижения горючести полимерных материалов является использование специальных наполнителей-антипиренов [1]. Наиболее используемым антипиреном на сегодняшний день является гидратированный борат цинка. Синтез бората цинка размером 80*400 нм и оксида цинка 2*0,3, 3*0,5 мкм описывается в статье [2]. Получение наночастиц бората цинка происходит в два этапа. Сначала получают оксид цинка необходимого размера, затем присваивают к его поверхности борат. В результате получается полифункциональный наполнитель, отвечающий за повышение как огнестойкости, благодаря использованию гидратированного бората, так и повышение физикомеханических характеристик с помощью формы оксида цинка. Данное исследование направлено на разработку методов синтеза

наностержней оксида цинка с минимальным диаметром и максимальной длиной. Тем самым они будут являться армирующим элементом в полимерном материале и также выполнять роль антипирена.

Основываясь на проделанной работе в статье [3] был сделан следующий метод синтеза. В коническую колбу наливается 80мл дистиллированной воды и 20 мл этанола. В приготовленном растворе разбавляется 0,89г нитрата цинка и 0,54 мочевины. Приготовленный раствор доводится до необходимого рН при помощи азотной кислоты и ставится на магнитную мешалку с обратным холодильником на 4-8 часов при температуре 140-245С и перемешивании 150-350 об/мин.

На рисунке 1 представлена зависимость отношения длины и диаметра оксида цинка в зависимости от изменения рН.

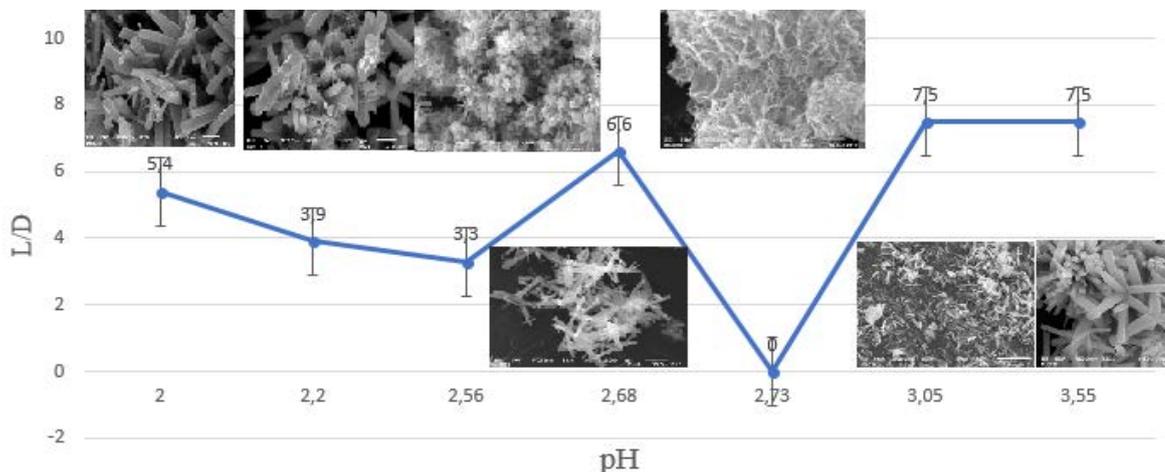


Рис.1. График зависимости отношения длина/диаметр к начальному рН

Эксперименты проводились при температуре 200С в течении 4 часов на магнитной мешалке при подключении обратного холодильника и 350 об/мин. При изначальном рН 2.73 стержни оксида цинка не до образуются, это связано с недостаточным количеством времени для формирования стержней. Из графика на рисунке 1 можно увидеть общую тенденцию. С повышением рН наблюдается увеличение отношения длины к диаметру стержней. В частности, из-за того, что по мере повышения рН происходит уменьшение диаметра стержней. При значениях рН ниже 2 образуется не достаточное количество осадка или не выпадет осадок вовсе, а соответственно не происходит образования стержней оксида цинка. Также если значение рН более 3 происходит быстрое выпадение осадка даже при пониженных температурах порядка 140-150С, либо образование множество центров кристаллизации с развитием цветкообразных форм.

На рисунке 2 представлена зависимость диаметра наностержней от температуры проведения синтеза. Из графика можно увидеть общую тенденцию уменьшения размера по мере увеличения температуры. Данные эксперименты проводились при рН 2.68 и в течении 4 часов. При температуре 140С сложно сказать размер наночастиц поскольку. При данной температуре наностержни не до образуются рис.3, это связано с недостаточным количеством времени синтеза. Ниже 140С осадок не выпадает даже при повышении рН порядка 3-4. При достаточно сильном повышении температуры до 200-245С.

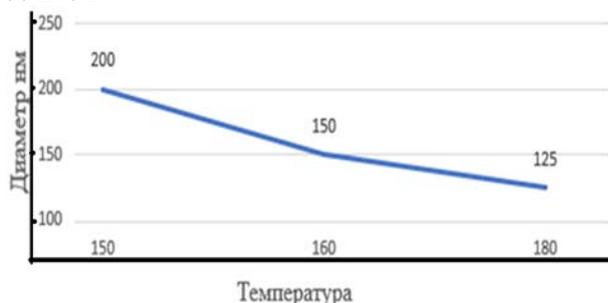


Рис.2. График зависимости диаметра оксида цинка от температуры.

Оптимальные условия для синтезирования оксида цинка максимальной длины и минимального диаметра представляется возможным в интервале температур порядка 180С при начальном рН 2.0-3.0. Стоит отметить что этанол играет одну из решающих роль в получении необходимого размера. Стоит проверить влияние времени синтеза т.к. в основном эксперименты проводились в течении 4 часов, а также частоты перемешивания и влияние изменения отношения концентраций этанол/вода. В дальнейшем полученные образцы планируется использовать для получения наночастиц бората цинка. Который в свою очередь будет выступать в качестве эффективного полифункционального наполнителя для полимерных материалов как в чистом виде, так и для синергетического эффекта.

Список литературы

- Серцова А.А., Маракулин С.И., Юртов Е.В. Наночастицы соединений металлов - замедлители горения для полимерных композиционных материалов // Российский химический журнал. – 2015 - Т.59, № 3 - С. 78-85.
- Маракулин С.И., Серцова А.А., Юртов Е.В. Получение наночастиц бората цинка. // Успехи в химии и химической технологии. – 2013 - Т. 27. № 6 (146) - С. 107-109.
- Серцова А.А., Маракулин С.И., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Создание негорючих полимерных композиций с применением наночастиц соединений металлов в качестве замедлителей горения // VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник материалов Междун. конф. (ИМЕТ РАН 10-13 ноября 2015 г.) – Москва 2015 – С. 683.

УДК 544.35+539.21

Широких С.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Ванесян А.А., Королёва М.Ю.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТОГО КОМПОЗИТА

Широких Сергей Александрович, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: serega-teo@mail.ru

Хасанова Ляйсан Ханифовна, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ракитин Андрей Игорьевич, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ванесян Анна Андраниковна, студент 4 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

В работе исследовано влияние концентрации наночастиц Fe_3O_4 на способность композиционного материала на основе высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола поглощать воду. Были получены образцы композита, содержащие от 5 до 25 мас.% наночастиц от массы сомономеров. Показано, что при увеличении концентрации магнитных наночастиц в данном диапазоне скорость сорбции воды в начальный период времени уменьшается от $0,132 \pm 0,015$ до $0,032 \pm 0,015$ кг/(м²·с), а количество поглощённой воды за сутки снижается от $26,2 \pm 1,0$ до $7,2 \pm 1,0$ г/г. При этом, наличие наночастиц не влияет на сорбцию трансмиссионного масла, что даёт возможность использовать данный материал в качестве сорбента для более эффективной очистки водных объектов от нефтепродуктов.

Ключевые слова: наноконпозиционный материал, высокопористый полимер, магнитные наночастицы, гидрофобность, высококонцентрированная обратная эмульсия, сорбция

THE EFFECT OF CONCENTRATION OF MAGNETITE NANOPARTICLES ON HYDROPHOBICITY OF HIGHLY POROUS COMPOSITE

Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Rakitin A.I., Vanesyanyan A.A., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of the concentration of Fe_3O_4 nanoparticles on the ability of a composite material based on a highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene) to absorb water has been studied. Samples of the composite containing from 5 to 25 wt.% of nanoparticles were obtained. Water sorption rate in the initial period of time decreased from 0.132 ± 0.015 to 0.032 ± 0.015 kg/(m²·s) with an increase in the concentration of magnetic nanoparticles in this range. The quantity of water absorbed after 1 day decreased from 26.2 ± 0.1 to 7.2 ± 1.0 g/g. Meanwhile, the presence of nanoparticles did not affect the absorption of transmission oil. These properties make investigated nanocomposites a perspective sorbent for oil spills recovery from the aqueous surfaces.

Keywords: nanocomposite, highly porous polymer, magnetic nanoparticles, hydrophobicity, highly concentrated W/O emulsion, sorption

Проблема борьбы с разливами нефти и нефтепродуктов при авариях в настоящее время является актуальной. Для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов применяются различные методы, из которых наибольший интерес представляет сорбционный метод из-за своей способности обеспечить очистку водоёма от тонких нефтяных плёнок. В связи с этим большое внимание было уделено различным материалам, которые можно использовать в качестве сорбентов нефтепродуктов, в том числе и высокопористым полимерам [1].

Один из способов получения высокопористого полимерного материала основан на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий. Дисперсной фазой в таких эмульсиях являются вода или водные растворы солей, которые удаляют после

окончания процесса полимеризации посредством термической или лиофильной сушки [2].

Основными особенностями таких материалов являются возможность регулирования конечных свойств материала при изменении состава и параметров получения, высокая пористость и сорбционная ёмкость, плавучесть, устойчивость к воздействию климатических условий, а также дешевизна и простота производства [3,4]. Сорбенты, используемые для ликвидации разливов нефтепродуктов с поверхности воды должны быть гидрофобными, чтобы обеспечить высокую степень удаления нефтепродуктов в условиях реальных водных объектов и при контакте сорбента с водой.

Для усовершенствования свойств высокопористого полимерного материала можно создать композиционный материал на его основе с наночастицами в качестве наполнителя.

Наполнителем могут быть магнитные наночастицы, при использовании которых появляется дополнительная возможность перемещать сорбент во время очистки и удалять его по окончании процесса сорбции. Помимо этого, частицы способствуют лучшей очистке от нефтепродуктов, улучшая гидрофобные свойства полимерной матрицы [5].

В выполненной работе была исследована зависимость гидрофобных свойств композиционного материала, полученного на основе высокопористой полимерной матрицы, состоящей из двух сополимеров – стирола и дивинилбензола, и магнитных наночастиц Fe_3O_4 , от их концентрации.

При получении композиционного материала была использована методика, основанная на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий. Дисперсионная среда высококонцентрированной обратной эмульсии состояла из смеси стирола и дивинилбензола. Доля дивинилбензола в смеси составляла 10 об.%. Для стабилизации эмульсий использовали сорбитанмоноолеат (Span 80, ГЛБ 4,3) в количестве 0,5 об.% по отношению к общему объёму эмульсии.

Для наполнения полимерной матрицы композита использовали магнитные наночастицы Fe_3O_4 , полученные модифицированным методом старения [6]. Размер наночастиц составлял 35 ± 5 нм. Сухой порошок наночастиц добавлялся в смесь стирола и дивинилбензола непосредственно перед началом синтеза в количестве от 5% до 25 % от массы сомономеров.

Дисперсной фазой эмульсий являлся водный раствор пероксодисульфата аммония, использовавшегося в качестве инициатора радикальной полимеризации. Количество инициатора полимеризации составляло 3 мас.% от массы сомономеров. Во всех полученных эмульсиях доля дисперсной фазы была равна 95 об.%.

Для получения исходной эмульсии в сосуд, содержащий смесь мономеров, магнитные наночастицы и сорбитанмоноолеат, с помощью перистальтического насоса добавляли водный раствор пероксодисульфата аммония со скоростью 3 мл/мин при перемешивании верхнеприводной мешалкой со скоростью 1200 об/мин. После окончания добавления водной фазы, сосуд с эмульсией помещали в печь и при температуре $65^\circ C$ проводили полимеризацию. После завершения процесса полимеризации полимерный материал подвергался термической сушке при той же температуре.

Образцы исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6510LV, JOEL для определения размера пор (таблица 1).

Таблица 1. Размер пор высокопористых материалов с различной концентрацией наночастиц Fe_3O_4

Концентрация Fe_3O_4 , мас.%	Размер пор, мкм
0	$3,5 \pm 0,5$
5	$3,4 \pm 0,5$
10	$3,4 \pm 0,5$
20	$3,1 \pm 0,5$
25	$3,7 \pm 0,5$

Из приведённых данных видно, что введение в состав материала наночастиц Fe_3O_4 в данном диапазоне концентраций не влияет на размер пор высокопористого композита.

Влияние концентрации наночастиц Fe_3O_4 на гидрофобные свойства высокопористого полимерного материала исследовали при поглощении образцами бидистиллированной воды по величинам скорости впитывания и количеству поглощённой воды через 1 сут. Для сравнения также использовали трансмиссионное масло в качестве нефтепродукта, сорбируемого образцами. Скорость сорбции рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых в начальные моменты времени. На рисунке 1 представлены начальные участки кинетических кривых поглощения воды и трансмиссионного масла высокопористым сополимером стирола и дивинилбензола, не содержащим магнитные наночастицы, и композиционным наноматериалом с концентрацией наночастиц Fe_3O_4 25 мас.% от массы сомономеров.

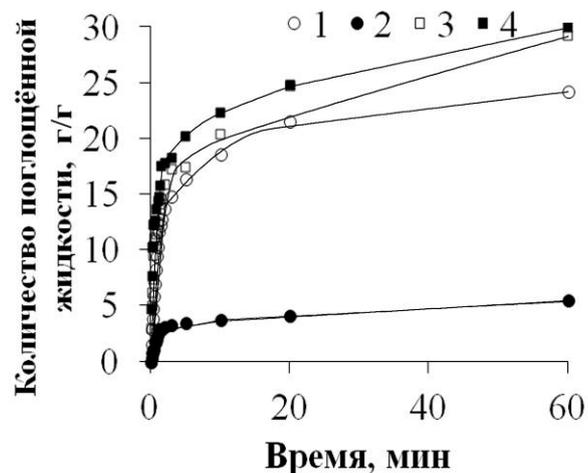


Рис. 1. Начальные участки кинетических кривых сорбции воды полимерным материалом без магнитных наночастиц (1) и с наночастицами Fe_3O_4 с концентрацией 25 мас.% (2); сорбции трансмиссионного масла материалом без магнитных наночастиц (3) и с наночастицами Fe_3O_4 с концентрацией 25 мас.% (4)

Из приведенных на рисунке 1 кривых видно, что образец, содержащий в своём составе магнитные наночастицы, поглощает воду в меньшей степени, чем образец, не содержащий магнитных наночастиц. При этом наличие наночастиц не оказывает значительного влияния на кинетику поглощения трансмиссионного масла.

На рисунке 2 представлена зависимость скорости сорбции воды от концентрации наночастиц Fe_3O_4 .

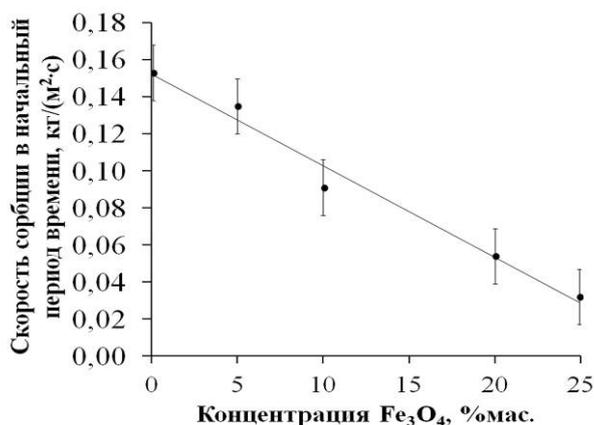


Рис. 2. Зависимость скорости сорбции воды в начальный период времени от концентрации магнитных наночастиц Fe_3O_4

Из данной зависимости видно, что скорость сорбции в начальный период времени снижается с увеличением концентрации магнитных наночастиц. Также, в таблице 2 для сравнения приведены значения количества поглощённой воды за 1 сут всеми полученными образцами.

Таблица 2. Сравнение количества поглощённой воды образцами с различной концентрацией наночастиц Fe_3O_4

Концентрация Fe_3O_4 , мас. %	Количество поглощённой воды за сутки, г/г
0	$26,2 \pm 1,0$
5	$14,6 \pm 1,0$
10	$13,3 \pm 1,0$
20	$12,4 \pm 1,0$
25	$7,2 \pm 1,0$

Таким образом, из приведённых данных видно, что при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 в высокопористом полимере снижалась скорость сорбции воды в начальный период времени, а также уменьшалось количество поглощённой воды. При

этом скорость сорбции и емкость сорбента по отношению к трансмиссионному маслу практически не изменялась. Благодаря этому можно сделать вывод о возможности более эффективного использования высокопористых полимерных нанокомпозитов с магнитными наночастицами в качестве сорбентов для очистки водных объектов от различных нефтепродуктов.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания контракт № 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42.
2. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.
3. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. // Труды Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 5-1 (8). — С. 229-233.
4. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Анисимова Е.Д., Корчагина М.Г., Королёва М.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 13 (194). — С. 26-28.
5. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Корчагина М.Г., Анисимова Е.Д., Королёва М.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 13 (194). — С. 45-47.
6. Muradova A. G., Zaytseva M. P., Sharapaev A. I., Yurtov E. V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe_3O_4 nanoparticles obtained by ageing method // Colloids and Surfaces A. — 2016. — Vol. 509. — P. 229-234.

УДК 544.35+539.21

Широких С.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Загоскин П.С., Королёва М.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА ПОР ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ NaCl

Широких Сергей Александрович, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии, e-mail: serega-teo@mail.ru

Хасанова Ляйсан Ханифовна, магистрант 2 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Ракитин Андрей Игоревич, магистрант 1 года кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Загоскин Павел Станиславович, студент 1 курса кафедры наноматериалов и нанотехнологии;

Королёва Марина Юрьевна, д.х.н., профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Была исследована зависимость среднего диаметра пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного полимеризацией высококонцентрированных обратных эмульсий от концентрации NaCl в дисперсной фазе. Установлено, что при отсутствии NaCl средний диаметр капель эмульсии составлял $5,2 \pm 0,3$ мкм, средний диаметр пор – $22,7 \pm 0,5$ мкм. При увеличении концентрации NaCl в дисперсной фазе до 1 мас.% диаметр капель эмульсии уменьшался до $2,5 \pm 0,3$ мкм, а диаметр пор – до $8,3 \pm 0,5$ мкм. Это обусловлено снижением скорости оствальдова созревания капель эмульсии до окончания процесса полимеризации.

Ключевые слова: высококонцентрированная обратная эмульсия, пористый полимер, высокопористый сополимер стирола и дивинилбензола, оствальдово созревание

THE EFFECT OF STABILIZER ON PORE SIZES IN HIGHLY POROUS POLY(STYRENE-CO-DIVINYLBENZENE)

Shirokikh S.A., Khasanova L.Kh., Rakitin A.I., Zagoskin P.S., Koroleva M.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene) was obtained by polymerization of highly internal phase W/O emulsions. The dependence of the average pore diameter on the concentration of NaCl in the aqueous phase was investigated. In the absence of NaCl, the average droplet diameter was 5.2 ± 0.3 μm , the average pore diameter was 22.7 ± 0.5 μm . As the concentration of NaCl in the dispersed phase increased to 1% by weight, the diameter of the emulsion droplets decreased to 2.5 ± 0.3 μm , and the pore diameter - to 8.3 ± 0.5 μm . The reason for droplet and pore decreasing is the retardation the rate of Ostwald ripening of emulsion droplets until the completion of the polymerization process.

Keywords: highly internal phase W/O emulsion, porous polymer, highly porous poly(styrene-co-divinylbenzene), Ostwald ripening

В настоящее время существуют разнообразные способы получения высокопористых полимерных материалов, применимых для хроматографии, экстракции, сорбции органических жидкостей [1].

Среди других можно выделить метод получения таких материалов, основанный на полимеризации высококонцентрированных обратных эмульсий [2]. В обратных эмульсиях могут протекать процессы оствальдова созревания и коалесценции, которые приводят к увеличению размеров капель эмульсии. Укрупнение капель эмульсии приводит к увеличению размера пор в пористом полимерном материале [3, 4]. Для снижения скорости оствальдова созревания обратных эмульсий следует увеличить осмотическое давление в каплях дисперсной фазы, добавляя электролиты в водную фазу эмульсий [5].

В данной работе проведено исследование влияния концентрации NaCl на размер пор высокопористого полимерного материала. Предметом исследования стали образцы

высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученные полимеризацией обратных высококонцентрированных эмульсий.

Дисперсионная среда эмульсии составляла 5% от общего объема эмульсии и состояла из смеси сомономеров стирола и дивинилбензола в объемном соотношении 9:1. В качестве стабилизатора обратной эмульсии использовалось поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (Span 80) в количестве 0,5 % от общего объема эмульсии. Для проведения процесса радикальной полимеризации использовался инициатор пероксид бензоила, растворимый в смеси сомономеров. Концентрация пероксида бензоила составляла 3% от массы мономеров. В качестве дисперсной фазы использовали бидистиллированную воду или растворы хлорида натрия с концентрацией до 1 мас.%.

Высококонцентрированные обратные эмульсии получали методом высокоэнергетического диспергирования. Добавление водной фазы в смесь

стирола, дивинилбензола, Span 80 и пероксида бензоила производилось перистальтическим насосом со скоростью 3 мл/мин. Полимеризацию эмульсий и последующую термическую сушку высокопористого полимера проводили при температуре 65°C.

Исходные эмульсии исследовались методом оптической микроскопии с использованием микроскопа AxioStar plus (Carl Zeiss, Германия).

На рисунке 1 представлены микрофотографии эмульсий без добавления хлорида натрия и с концентрацией NaCl 0,5 мас.%. На основе микрофотографий были построены зависимости распределения капель по размерам, и определялся средний диаметр капель в эмульсии.

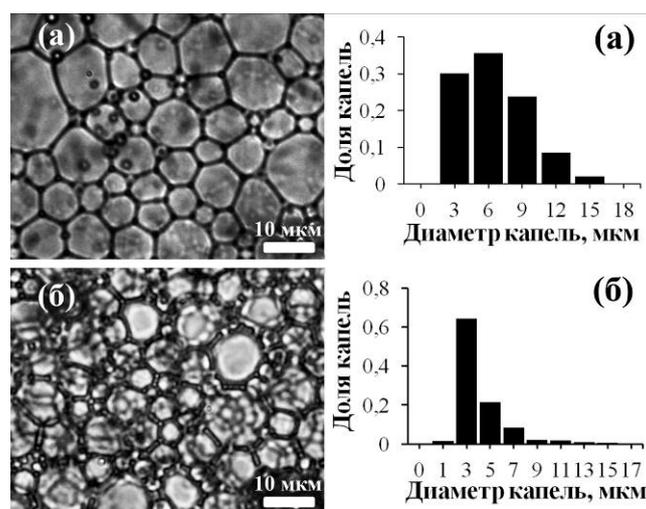


Рис. 1. Микрофотографии обратных эмульсий и зависимости распределения капель по размерам в эмульсиях с концентрацией NaCl: 0 (а) и 0,5 мас.%(б)

Зависимость среднего диаметра капель дисперсной фазы в эмульсиях от концентрации NaCl приведена на рисунке 2.

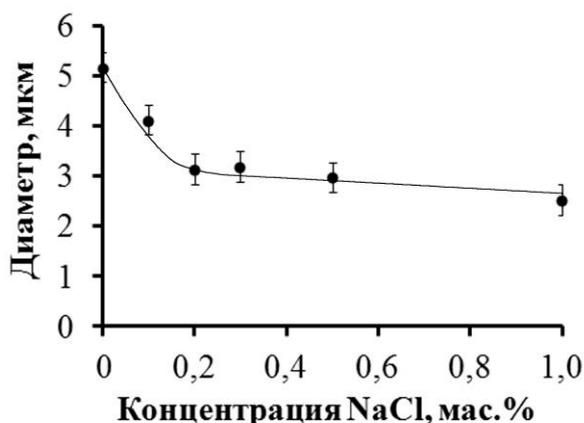


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра капель высококонцентрированной обратной эмульсии от концентрации NaCl

Из приведённой зависимости видно, что средний размер капель высококонцентрированной обратной эмульсии уменьшался от $5,2 \pm 0,3$ мкм до $2,5 \pm 0,3$ мкм с увеличением концентрации хлорида натрия от 0 до 1 мас.%.

Структура высокопористых полимерных материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии с напылением платинового проводящего слоя и использованием электронного микроскопа JSM-6510LV, JOEL.

На рисунке 3 представлены микрофотографии высокопористых образцов, по которым были построены зависимости распределения пор по размерам и определены средние диаметры пор.

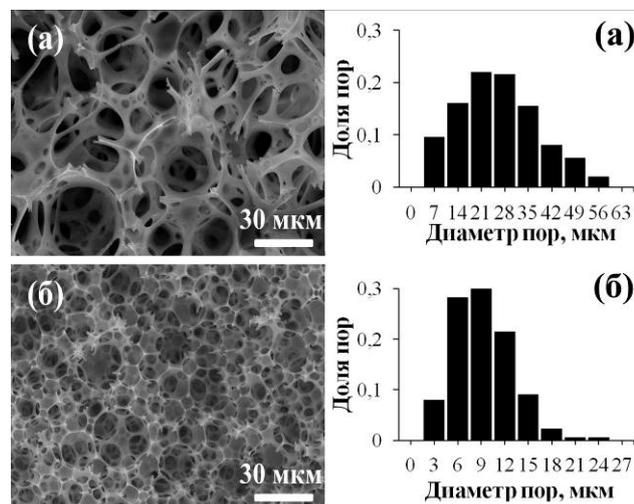


Рис. 3. Микрофотографии высокопористого полимерного материала, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, и зависимости распределения пор по размерам в образцах, полученных при полимеризации обратных эмульсий концентрацией NaCl: 0 (а) и 0,5 мас.%(б)

Зависимость среднего диаметра пор от концентрации NaCl в исходной эмульсии представлена на рисунке 4.

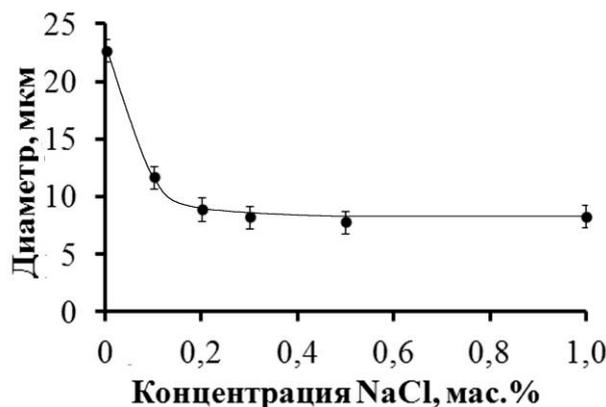


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра пор высокопористого полимерного материала от концентрации NaCl

Средний диаметр пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола уменьшался от $22,7 \pm 0,5$ мкм до $8,3 \pm 0,5$ мкм с увеличением концентрации хлорида натрия от 0 до 1 мас.%. Это связано с уменьшением скорости оствальдова созревания в эмульсиях до полимеризации за счет создания осмотического давления в каплях дисперсной фазы. При этом размер пор в

полимерном материале был выше, чем размер капель в исходной эмульсии, что обусловлено протеканием процесса коалесценции капель в эмульсии до окончания процесса полимеризации.

Таким способом можно изменять размер пор высокопористого полимера при сохранении пористости 95 об.% в зависимости от области и условий последующего применения.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания контракт № 10.4650.2017/6.7. При выполнении части данной работы было использовано оборудование ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Щербаков В. А., Хасанова Л. Х., Салатова Ю. А., Королёва М. Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2016. — Т. 30, № 12. — С. 40-42.

2. Чекрыгина М. Ю., Королёва М. Ю. Получение пористого полистирола на основе высококонцентрированных обратных эмульсий // Успехи в химии и химической технологии. — 2013. — Т. 27, № 6 (146). — С. 128-131.

3. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. // Труды Кольского научного центра РАН. — 2017. — № 5-1 (8). — С. 229-233.

4. Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин А.И., Анисимова Е.Д., Корчагина М.Г., Королёва М.Ю. // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31, № 13 (194). — С. 26-28.

5. Королёва М.Ю., Юртов Е.В. Влияние ионной силы дисперсной фазы на остальдово созревание в обратных эмульсиях // Коллоидный журнал. — 2003. — Т. 65, № 1. — С. 47-50.

**СПЕЦИАЛЬНАЯ ХИМИЯ, ПОЖАРНАЯ
ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ
(ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ
СПЕЦИАЛЬНОГО И ДВОЙНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЖАРО- И
ВЗРЫВОБЕЗОПАСНОСТЬ)**

УДК 547.546, 547.78

Ньи Ньи Аунг, Хту Мьат Ко Ко, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ 1-ПИКРИЛ-БЕНЗИМИДАЗОЛА**Ньи Ньи Аунг**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота**Хту Мьат Ко Ко**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота**Веселова Екатерина Вячеславовна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота, e-mail:weska@rambler.ru**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

В данной работе было изучено нитрование *N*-пикрил-бензимидазола, изучены свойства моно- и динитропроизводных. Получены 1-пикрил-5,6-динитробензимидазол и 1-пикрил-5,6-динитробензотриазол, представляющие интерес как энергоемкие соединения.

Ключевые слова: бензимидазолы, нитрование, 1-пикрил-динитробензимидазол, 1-пикрил-динитробензотриазол, энергоемкие соединения.

NITRATION OF N-PICRYL-BENZIMIDASOLE

Nyi Nyi Aung, Htu Miat Ko Ko, Veselova E.V., Yudin N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Nitration of *N*-picryl-benzimidazole was studied, and their mono- and dinitro derivatives were obtained. 1-Picryl-5,6-dinitrobenzimidazole and 1-picryl-5,6-dinitrobenzotriazole, which are of interest as energetic compounds, were obtained.

Keywords: benzimidazoles, nitration, 1-picryl-dinitrobenzimidazole, 1-picryl-dinitrobenzotriazole, energetic compounds.

Полиазотистые гетероциклы, такие как бензофуроксаны и бензотриазолы, содержащие в молекуле эксплозифорные группы, в последнее время вызывают все больший интерес в качестве энергоемких соединений. Исследования энергоемких соединений проводились и среди производных бензимидазола. В статьях и отчетах американских ученых рассматривались изомеры динитробензимидазолов – 1-пикрил-5,7-динитро- и 5,6-динитро-бензимидазолы – и проводилось сравнение их свойств с соответствующими бензотриазолами [1, 2]. Кроме того, нитропроизводные бензотриазолов интересны и как биологически активные соединения, так как проявляют антигрибковые, антимикробные и другие свойства [3, 4]. Данных по нитрованию бензимидазола имеется немало, а вот нитрование 1-пикрил-бензимидазола описано только в одной работе Фрейера и сотр.[1], получивших 1-пикрил-5,6-динитробензимидазол с выходом 82% при нагревании 1-пикрил-бензимидазола в смеси серной

и азотной кислот в течение примерно 12 часов. Исходный 1-пикрил-бензимидазол с выходом 66% был получен Фрейером при кипячении 1-пикрил-1,2-фенилендиамина в муравьиной кислоте. По данным Фрейера, при нитровании 1-пикрил-бензимидазола образуется преимущественно 1-пикрил-5,6-динитробензимидазол, который гидролитически неустойчив и уже при попытке перекристаллизации из этанола образует 2-пикриламино-4,5-динитроанилин с выходом 39% (схема 1).

Мы получили 1-пикрил-бензимидазол с выходом 82% арилированием бензимидазола пикрилхлоридом в среде этанола в присутствии ацетата натрия. Для нитрования использовали азотную кислоту разной концентрации и серно-азотные и олеумные смеси (табл. 1). При кипячении 1-пикрил-бензимидазола в 70% азотной кислоте реакция не завершается за 5 часов, в выделенном продукте содержится до 35% исходного 1-пикрил-бензимидазола, до 45% пикриновой кислоты и 7% моонитро-изомера.

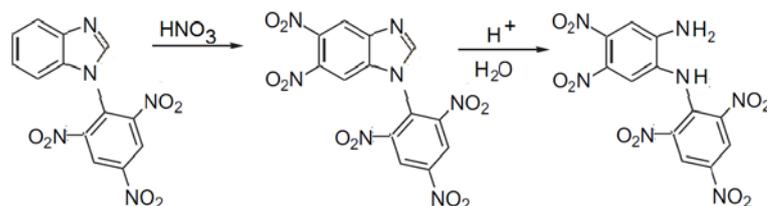


Схема 1. – Получение и гидролиз 1-пикрил-5,6-динитробензимидазола

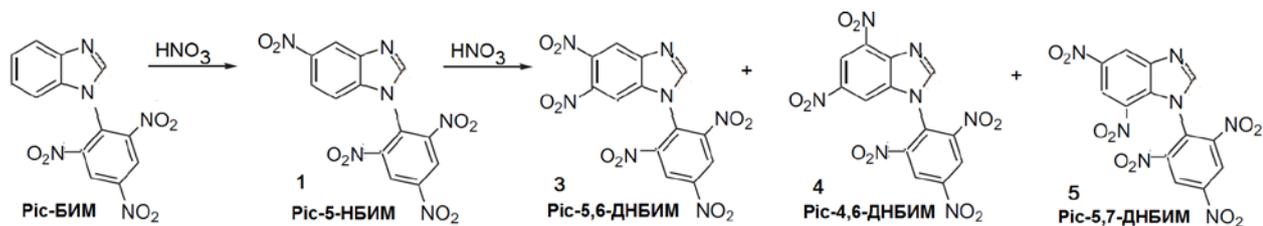


Схема 2. – Нитрование 1-пикрил-бензимидазола

Таблица 1. – Нитрование 1-пикрил-бензимидазола

№ п/п	Нитрующая смесь	Условия Нитрования		Продукты, состав смеси, %					Общ. выход, %
		Т, °С	Время, ч	1	2	3	4	5	
1	70% АК	90-95	5	35 ^А	---	7	---	---	54 ^Б
2	100% АК	65-80	2	90	6	4	---	---	88 ^Б
3	100% АК, 96% СК	95	2	69	3	25	3	---	80 ^Б
4	KNO ₃ , 103% олеум	95	6	45	1	50	25	4	63 ^Б
5	100% АК, 103% олеум	95	6	15	---	59	24	2	80 ^Б
6	100% АК, 103% олеум	95	18	1	---	66	29	4	86 ^Б

^А В продукте содержится до 45% PicOH, ^Б Выход в пересчете на моонитросоединение, ^В Выход в пересчете на динитросоединение

В 100% азотной кислоте при 65-80°C за 2 часа образуется преимущественно 1-пикрил-5-нитробензимидазол (схема 2), выход продукта 88%, содержание 5-нитро-изомера 90%, второго нитро-изомера – 6% и около 4% динитросоединения. В серно-азотной кислотной смеси при нагревании 2 часа при 95°C мы получили с выходом 80% смесь моно- и динитросоединений, основными в которой являются 5-нитро- (69%) и 5,6-динитро- (25%) производные. В системе KNO₃-олеум при нагревании 6 часов при 95°C выход продукта составил 63%, но увеличилось содержание динитросоединений. Та же тенденция наблюдается для нитрования в HNO₃-олеум при тех же условиях. Увеличение времени выдержки в три раза при тех же условиях позволяет получить смесь динитро-изомеров (выход 86%) с примесью моонитропродуктов не более 1%.

Надо особо отметить, что при анализе смесей на хроматографе в качестве примесей были обнаружены второй изомер моонитро- (табл. 1, № 2-5) и еще два изомера динитро-пикрил-бензимидазолов (табл. 1, № 4-6). Соединения трудно разделить хроматографически или кристаллизацией, так как их пики на хроматограмме близки, а при кристаллизации происходит их гидролиз.

При перекристаллизации из этанола смеси 1-пикрил-динитробензимидазолов нами выделен с выходом 70% продукт гидролиза 2-пикриламино-4,5-динитроанилин.

Реакция последнего с нитритом натрия в серной кислоте позволяет получить с выходом 97% 1-пикрил-5,6-динитробензотриазол (схема 3), являющийся изомером энергоемкого соединения 1-пикрил-5,7-динитробензотриазола (ВТХ).

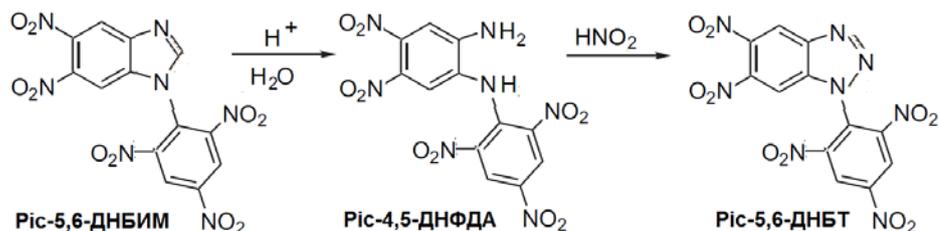


Схема 3. – Получение 1-пикрил-5,6-динитробензотриазола

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали товарный бензимидазол квалификации «ч». Синтез 1-пикрил-бензимидазола проводили по известным методикам [1, 5]. Строение исходных и полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР и масс-спектрологии.

Анализ методом жидкостной хроматографии и масс-спектрологии осуществлялся на приборе LCQ Fleet фирмы Thermo Finnigan (США) на колонке Waters XTerra MSC18 3.5 μ m 2.1x30 mm. Пробу для анализа готовили растворением навески массой 1-3 мг в 1 мл ацетонитрила, полученный таким образом раствор элюировали при 25°C со скоростью 1,5 мл/мин системой ацетонитрил-вода градиентным способом. Детектирование осуществлялось при помощи диодной матрицы (PDA) в диапазоне длин волн 190-800 нм. Масс-спектральные характеристики получены методом ESI с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов.

Заключение

Изучено нитрование 1-пикрил-бензимидазола. Показано, что при нитровании 1-пикрил-бензимидазола в концентрированной азотной кислоте при 65-80°C или в смеси серной и азотной кислот при 95°C образуется преимущественно 1-пикрил-5-нитробензимидазол, а выдержка в смеси азотной кислоты и олеума в течение 18 часов при 95°C приводит к смеси динитроизомеров; основным продуктом является 1-пикрил-5,6-динитробензимидазол, который при нагревании в

этаноле гидролизуется и превращается в 2-пикриламино-4,5-динитроанилин. Последний при действии азотистой кислоты образует 1-пикрил-5,6-динитробензотриазол, изомер энергоемкого соединения 1-пикрил-5,7-динитробензотриазола (ВТХ).

Список литературы

1. Freyer A. J. et al. Synthesis and Explosive Properties of Dinitropicrylbenzimidazoles, and the "Trigger Linkage" in Dinitropicrylbenzotriazoles // Australian Journal of Chemistry. – 1992. – V. 45(3). – P. 525-539.
2. Lowe-Ma C. I., Nissan R. A., Wilson W. S. The Synthesis and Properties of Picryldinitrobenzimidazoles and the "Trigger Linkage" in Picryldinitrobenzotriazoles. – NAVAL WEAPONS CENTER CHINA LAKE CA, 1989. – №. NWC-TP-7008.
3. Jain P., Jain V., Jain A.K., Singour P.K. Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential some novel benzimidazole derivatives // International Journal of Drug Design and Discovery. – 2011. – V. 2(4). – P. 633-636.,
4. Archie S.R., Das B.K., Hossain M.S., Kumar U., Rouf A.S.S. Synthesis and antioxidant activity of 2-substituted-5-nitro-benzimidazole derivatives. // Int. J. Pharm. Pharm. Sci. – 2016. – V. 9(1). – P. 308-310.
5. Pozharskii A.F., Dyablo O.V., Kuz'menko V.V., Evgrafova E.A. N-arylation of 1-amino-benzimidazole // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1996. – Т. 32. – №10. – С. 1156-1159.

УДК 547.546, 547.791

Веселова Е.В., Чжо Тху Раин Сое, Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ БЕНЗОТРИАЗОЛА**Чжо Тху Раин Сое**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота**Веселова Екатерина Вячеславовна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота, e-mail: weska@rambler.ru,**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*В данной работе было изучено нитрование бензотриазола в серно-азотных кислотных смесях, получены его моно- и динитропроизводные.***Ключевые слова:** бензотриазол, нитрование, энергоемкие соединения.**NITRATION OF BENZOTRIAZOLE**

Kyaw Thu Rain Soe, Veselova E.V., Yudin N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

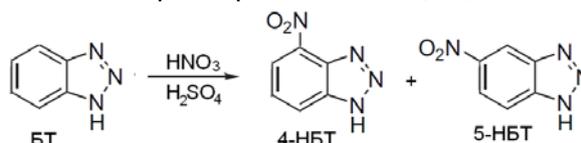
*Nitration of benzotriazole was studied, and their mono- and dinitro derivatives were obtained.***Keywords:** benzotriazoles, nitration, energetic compounds.

Нитропроизводные бензотриазола находят применение как антикоррозионные средства, хелатирующие агенты, промежуточные продукты в синтезе биологически активных и энергоемких соединений. Данные о нитровании бензотриазола и его производных неполные, разрозненные и несистематизированные. Многие из работ выполнялись в период конца XIX – начала XX века, когда еще не было надежных методов идентификации соединений. Попытки систематизировать сведения о получении нитропроизводных бензотриазола были сделаны в книге Л. Лариной и В. Лопырева «Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications» [1], но описание методов нитрования и получаемых нитропроизводных краткое.

Согласно литературным данным, при нитровании незамещенного бензотриазола нитрогруппа вступает в положение 4(7) [2-5]. 4(7)-Нитробензотриазол (4-НБТ) получали с выходом до 50% нитрованием бензотриазола в смеси серной и азотной кислот при 20-30°C [2, 6], повышение температуры до 60°C увеличивает выход 4-НБТ до 90% [7]. Действие на бензотриазол KNO_3 в серной кислоте при 60°C также позволяет получить 4-нитро-бензотриазол с высоким (66-87%) выходом [8, 9]. В работах [10-12] сообщается о том, что наряду с основным 4-нитроизомером из реакционной массы выделен 5-нитробензотриазол (5-НБТ) с выходом 10-15%.

Из анализа литературных данных следует, что незамещенный бензотриазол хорошо нитруется в серно-азотных кислотных смесях (САКС) при нагревании. Мы исследовали нитрование

бензотриазола в смеси серной и азотной кислот и в системе $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, выделенные продукты анализировали методом ЖХ-МС, определяя их состав. В таблице 1 приведены как литературные данные, так и результаты наших экспериментов, которые показали, что при выдержке 1 час при 60°C, независимо от кислотной смеси и порядка дозировки, образуется смесь 4- и 5-нитроизомеров (схема 1), в некоторых случаях в смеси содержится до 1-2% динитросоединения. Соотношение изомеров (4-НБТ:5-НБТ) составляет 3-6:1 при нитровании в САКС и 12:1 при нитровании с $\text{KNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$.

**Схема 1. – Получение моонитро-бензотриазолов**

Нитрование бензотриазола в более жестких условиях (3 часа при 95°C) приводит к образованию смеси 5,6- и 5,7-динитробензотриазолов, причем в смеси остается до 18% 4-НБТ, а 5-НБТ не обнаруживается. Для получения чистых изомеров смесь моонитро-бензотриазолов разделили на колонке на силикагеле MN Kieselgel 60 (элюент хлороформ) и выделили 4-нитро- и 5-нитробензотриазолы. При нитровании 4-НБТ (схема 2) в САКС (6 часов при 95°C) был выделен осадок, содержащий 5,7-динитробензотриазол (выход 65%) и исходный 4-НБТ. Нитрование 5-НБТ проводили вначале при температуре 95°C, а затем 120°C и получили смесь 5,7- и 5,6-динитробензотриазолов с содержанием 1:1 (схема 3).



Схема 2. Нитрование 4-нитробензотриазола

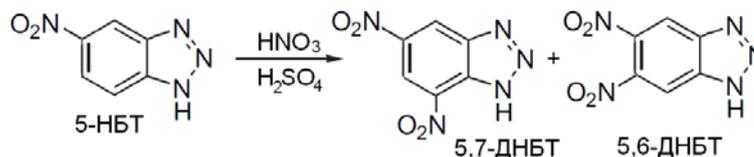


Схема 3. Нитрование 5-нитробензотриазола

Таблица 1. – Нитрование незамещенных по N бензотриазолов

№ п/п	Исходное соединение (сноска)	Нитрующая смесь	Условия Нитрования		Продукты, Выход, %			
			Т, °С	Время, ч	4-НБТ	5-НБТ	5,7-ДНБТ	5,6-ДНБТ
1	БТ [7]	65% АК, 96% СК ^А	60	1	93	---	---	---
2	БТ [9]	КNO ₃ , 96% СК	60	3	87	---	---	---
3	БТ[11]	100% АК, 96% СК ^А	60	1	58	15	---	---
4	БТ [14]	65% АК, 96% СК ^А	120	48	---	---	46	---
5	БТ [13]	70% АК, 96% СК ^А	120	48	12	--	63 ^В	--
6	БТ	70% АК, 96% СК ^А	60-65	1	59	26	2	---
7	БТ	70% АК, 96% СК ^В	60-65	1	84	14	1	---
8	БТ	КNO ₃ , 96% СК	60-65	1	87	7	---	---
9	БТ	100% АК, 96% СК ^В	95	3	18	---	35	47
10	5-НБТ [13]	70% АК, 96% СК ^А	115	12	---	---	30	67
11	5-НБТ	100% АК, 96% СК ^В	95 120	4 4	---	---	47	47
12	4-НБТ	100% АК, 96% СК ^В	95	6	13	--	65	--

^А дозировка раствора БТ в СКк смеси АК-СК, ^В дозировка сухого БТ к смеси АК-СК, ^В обнаружен также 5,6,7-ТНБТ (8%).

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали товарный бензотриазол ТУ 6-09-1291-75 квалификации «ч». Строение исходных и полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР и масс-спектрологии.

Общая методика нитрования бензотриазола

5 г (0,042 моль) бензотриазола медленно дозировали к кислотной смеси (количество азотной кислоты 0,042-0,084 моль) при температуре 5-10°C. Медленно нагрели смесь и выдержали при указанной температуре в течение одного или нескольких часов (см. табл.1). За ходом реакции следили с помощью ТСХ. По окончании реакции

смесь охладили, вылили в 200 г смеси воды со льдом. Светло-желтый осадок отфильтровали, промыли 2 раза холодной водой и сушили в шкафу при 70°C в течение 6-10 ч. Фильтрат и промывные воды проэкстрагировали этилацетатом (3x70 мл), объединенный экстракт просушили над Na₂SO₄ и упарили досуха на роторном испарителе. Полученные продукты анализировали с помощью ВЭЖХ-МС, для индивидуальных соединений определяли т.пл. и снимали ИК- и ПМР-спектры.

Анализ методом жидкостной хроматографии – масс-спектрологии осуществлялся на приборе LCQ Fleet фирмы Thermo Finnigan (США) на колонке Waters XTerra MSC 18 3.5 um 2.1x30 mm. Пробу для анализа готовили растворением навески массой 1-3

мг в 1 мл ацетонитрила, полученный таким образом раствор элюировали при 25°C со скоростью 1,5 мл/мин системой ацетонитрил-вода градиентным способом. Детектирование осуществлялось при помощи диодной матрицы (PDA) в диапазоне длин волн 190-800 нм. Масс-спектральные характеристики получены методом ЕСІ с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов.

Заключение

Изучено нитрование незамещенного бензотриазола в серно-азотных кислотных смесях. Показано, что для введения одной нитрогруппы в бензотриазольное ядро достаточно нитрования при 60°C в течение 1 часа, а для получения динитропроизводных необходимо увеличение температуры и продолжительности реакции. 5-Нитробензотриазол при дальнейшем нитровании образует смесь двух динитро-изомеров, в отличие от 4-нитробензотриазола, дающего только один изомер – 5,7-динитробензотриазол.

Список литературы

1. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications. Springer Science & Business Media, 2009. - 441 p.
2. Breza M., Milata V. // ARKIVOC. – 2005. – V. IX. – P. 80–89.
3. Fries K., Guterbock H., Kuhn H. // Ann. – 1934. – V. 511. – P. 213-240.
4. Hofmann A. W.// Ann. – 1860. – V. 115(3). – P. 249-260.
5. Miller N.L., Wagner E.C. Tautomerism in the Triazole System. The Case of 4(7)-Nitrobenzotriazole // JACS. – 1954. – V. 76. – P. 1847–1852.

6. Katritzky A. R., Ji F., Fan W., Gallos J.K., Greenhill J.V., King R.W. // J. Org. Chem. – 1992. – V. 57(1). – P. 190-195.
7. Larina L. I., Milata V. ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR spectroscopy and tautomerism of nitrobenzotriazoles // Magn. Reson. Chem. – 2009. – V. 47. – P. 142–148.
8. Graham D., McAnally G. Synthesis of aminobenzotriazoles //Heterocyclic Communications. – 1999. – T. 5. – №. 4. – С. 377-378.
9. Patent US2012/0130078 (2012) – Ochs R. S., Talele T.T.
10. Belg. Patent 853179 (1977) – Amer. Cyanamid Co.
11. Carta A. , Piras S, Boatto G. et al. ¹H, ⁶H-Triazolo [4, 5-e] benzotriazole-3-oxides and 5, 5'-(Z)-Diazene-1, 2-diylbis (2-methyl-2H-1, 2, 3-benzotriazole) Derived from Chloronitrobenzotriazoles and Hydrazine //Heterocycles. – 2005. – V. 65(10). – P. 2471-2481.
12. Carta A. et al. [1, 2, 3] Triazolo [4, 5-h] quinolones. A new class of potent antitubercular agents against multidrug resistant Mycobacterium tuberculosis strains //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2007. – V. 17(17). – P. 4791-4794.
13. McHugh C. J., Tackley D. R., Graham D. Controlled synthesis of electron deficient nitro-1H-benzotriazoles //Heterocycles. – 2002. – V. 57(8). – P. 1461-1470.
14. Ehlers D., Klapotke T.M., Pfliger C. Investigations of the Vicarious C-Aminations of 5,7-Dinitrobenzotriazole and 4,6-Dinitrobenzotriazol-3-ium-1-oxide and their Energetic Properties // Chem. Eur. J. – 2015. – V. 21. – P. 16073-16082.

УДК 547.546, 547.791

Чжо Тху Раин Сое, Веселова Е.В., Юдин Н.В.

НИТРОВАНИЕ N-АРИЛ-БЕНЗОТРИАЗОЛОВ**Чжо Тху Раин Сое**, обучающийся кафедры химии и технологии органических соединений азота**Веселова Екатерина Вячеславовна**, ведущий инженер кафедры химии и технологии органических соединений азота, e-mail:weska@rambler.ru,**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*В данной работе было изучено нитрование N-(2,4-динитрофенил)- и N-пикрил-бензотриазолов, получены их моно- и динитропроизводные. Определена оптимальная схема получения энергоемкого соединения 1-пикрил-5,7-динитробензотриазола (ВТХ).***Ключевые слова:** N-арил-бензотриазолы, нитрование, 1-пикрил-динитробензотриазол, ВТХ, энергоемкие соединения, термостабильные взрывчатые вещества.**NITRATION OF N-ARYL-BENZOTRIAZOLES**

Kyaw Thu Rain Soe, Veselova E.V., Yudin N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Nitration of N-(2,4-dinitrophenyl)- and N-picryl-benzotriazoles was studied, and their mono- and dinitro derivatives were obtained. The optimum scheme of production of the energetic compound 1-picryl-5,7-dinitrobenzotriazole (BTX) is determined.***Keywords:** N-aryl-benzotriazoles, nitration, 1-picryl-dinitrobenzotriazoles, BTX, energetic compounds, heat-resistant explosives.

В последнее время все больший интерес в качестве энергоемких соединений вызывают полиазотистые гетероциклы. Среди них многие обладают высокой термической стабильностью, но сочетание таких свойств, как термостойкость и чувствительность встречается редко. Одним из таких соединений является 1-(2,4,6-тринитрофенил)-5,7-динитро-2Н-бензотриазол, называемый также N-пикрил-5,7-динитробензотриазол и представляющий собой термостойкое инициирующее взрывчатое вещество. Впервые он был получен в начале 1970-х годов Кобурном [1], который назвал новое энергоемкое соединение ВТХ. Его свойства начали активно изучать, и вскоре ВТХ был предложен к использованию в качестве термостойкого взрывчатого вещества в капсулах-детонаторах [2].

Получение ВТХ возможно двумя способами: введением пикрильного заместителя по атому азота бензотриазола или 5-нитробензотриазола и нитрованием образующихся N-пикрил-бензотриазолов или введением моно- или динитрофенильного радикала по атому азота бензотриазола и последующим нитрованием полученных соединений. Таким образом для выбора оптимального способа синтеза ВТХ возникла необходимость в более подробном изучении нитрования N-арилпроизводных бензотриазола.

Данные о нитровании N-арил-бензотриазолов немногочисленные и разрозненные [3]. Согласно литературным данным, 1-фенил- и 2-фенил-бензотриазолы образуют 4-нитрофенил-

производные при нитровании с KNO_3 в концентрированной серной кислоте при 60-70°C [4]. Так, нагревание 1-фенил-5,7-динитробензотриазола (1-фенил-5,7-ДНБТ) в 70%-ной HNO_3 позволяет получить 1-(4-нитрофенил)-5,7-динитробензотриазол [5]; 1-(2,4-динитрофенил)-5,7-динитробензотриазол получают при кипячении 1-фенил-5,7-ДНБТ в 100%-ной азотной кислоте, а длительное кипячение 1-фенил-5,7-ДНБТ в САКС приводит к образованию 5,7-динитро-1-пикрил-бензотриазола. Кипячение 1-фенил-5,7-ДНБТ в 54%-ной азотной кислоте не приводит к продукту нитрования, в реакции был выделен исходный 1-фенил-5,7-ДНБТ с количественным выходом [5].

1-(2,4-динитрофенил)-бензотриазол в САКС при 60°C нитруется до 1-(2,4-динитрофенил)-5-нитробензотриазола [6], а 1-пикрил-бензотриазол при кипячении в САКС дает 5,7-динитро-1-пикрил-бензотриазол [1]. Надо отметить, что 6-нитро-1-пикрил-бензотриазол в азотной кислоте образует 5,6-динитропроизводное, в то же время в смеси $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ получается 5,6,7-тринитросоединение, выделенное в виде продукта замещения одной нитрогруппы на метокси-группу при кипячении в метаноле – 1-пикрил-5,7-динитро-6-метоксибензотриазола [1].

1. Нитрование 1-(2,4-динитрофенил)бензотриазола

В работе [5] при изучении нитрования 1-фенил-5,7-динитробензотриазола показано, что в

зависимости от условий реакции в фенильное ядро можно ввести одну, две или три нитрогруппы, причем введение третьей нитрогруппы требует наиболее длительной выдержки и более жестких условий как по температуре, так и по кислотности нитрующей смеси. В то же время введение нитрогруппы в бензотриазольное ядро при наличии в положении 1 динитрофенильного радикала проходит в менее жестких условиях [6].

При нитровании 1-динитрофенил-бензотриазола мы получили в основном смеси продуктов, которые анализировали методом ЖХ-МС, определяя их состав (схема 1, табл. 1).

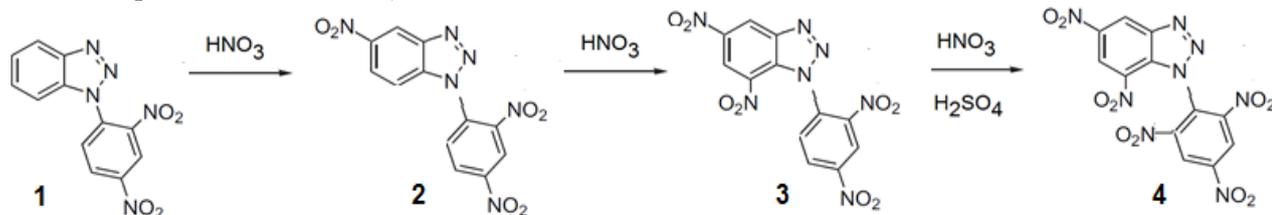


Схема 1. Нитрование 1-(2,4-динитрофенил) бензотриазолов

Таблица 1. – Нитрование 1-(2,4-динитрофенил)-бензотриазола

№ п/п	Нитрующая смесь	Условия нитрования		Продукты, выход, %				
		Т, °С	Время, ч	1	2	3	4	Др.
1	98% АК, 96% СК	60	1	---	---	Не указан [6]	---	---
2	70% АК	95-110	13	---	5	80	5	10
3	100% АК	75-80	3	---	55	36	1	8
4	100% АК, 96% СК	60-65	1	5	9	31	28	27
5	100% АК, 96% СК	90-95	3	---	10	25	25	40

2. Нитрование 1-пикрил-бензотриазола

Нитрование 1-пикрил-бензотриазола описано только в одной статье, у Кобурна [1], который в серно-азотной смеси получил 1-пикрил-5,7-динитробензотриазол (ВТХ) с выходом 73%.

Мы изучили нитрование 1-пикрил-бензотриазола в 70% азотной кислоте и установили, что при комнатной температуре реакция не идет, при увеличении температуры до 55°C начинает образовываться моонитропроизводное, при 70-75°C основной продукт – моонитро- с примесью динитросоединения, но исходный пикрил-бензотриазол еще не израсходован (табл. 2). При выдержке в 70% азотной кислоте в течение 5 часов при 95°C из реакционной массы был выделен с

выходом 77% чистый 5-нитро-1-пикрил-бензотриазол 2 (схема 2).

В 100% азотной кислоте при температуре 80°C или в серно-азотной кислотной смеси при температуре 95°C за 1 час образуется 1-пикрил-5,7-динитробензотриазол 3, а выдержка в течение 30 мин при температуре 65°C приводит к смеси моно- и динитропроизводных в соотношении 1:1.

Таким образом, определена оптимальная схема получения энергоемкого соединения 1-пикрил-5,7-динитробензотриазола (ВТХ), состоящая из стадии арилирования бензотриазола пикрилхлоридом и стадии нитрования 1-пикрил-бензотриазола.

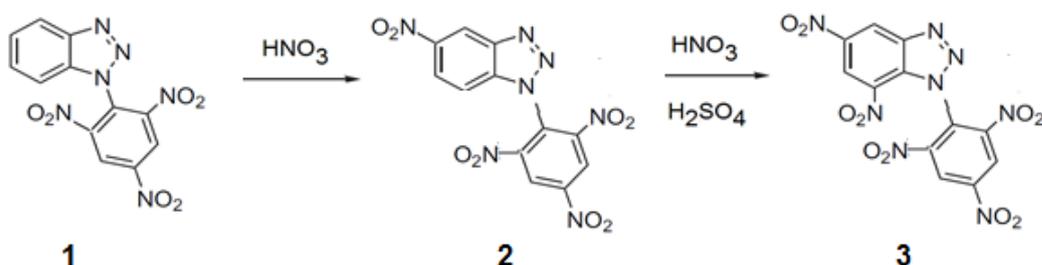


Схема 2. Нитрование 1-(2,4,6-тринитрофенил) бензотриазолов

Таблица 2. – Нитрование 1-пикрил-бензотриазола

№ п/п	Нитрующая смесь	Условия Нитрования		Продукты, Выход, %		
		Т, °С	Время, ч	1	2	3
1	90% АК, 96% СК	95	2	---	---	73 [1]
2	70% АК	25	2	100*	---	---
		50-55	2	60*	40*	---
		70-75	2	12*	72*	15*
		90-95	5	---	77	---
3	100% АК	75-80	1	---	---	87
4	100% АК, 96% СК	60-65	0,5	---	47	47
5	100% АК, 96% СК	95	1	---	---	95

* Выход определен без выделения продукта, по данным ЖХ-МС

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали товарный бензотриазол ТУ 6-09-1291-75 квалификации «ч». Синтез 1-(2,4-динитрофенил)-бензотриазола и 1-пикрил-бензотриазола проводили по известным методикам [1, 6]. Строение исходных и полученных соединений установлено методами ИК, ЯМР и масс-спектрологии.

Общая методика нитрования

1 моль 1-арил-бензотриазола медленно дозировали к кислотной смеси (количество азотной кислоты 5-10 моль) при температуре 5-10°С. Медленно нагрели смесь и выдержали при указанной температуре в течение одного или нескольких часов (см. табл. 1 или 2). За ходом реакции следили с помощью ТСХ. По окончании реакции смесь охладили, вылили в избыток ледяной воды. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли 2 раза холодной водой и сушили в шкафу при 70°С в течение 6-10 ч. Полученные продукты анализировали с помощью ЖХ-МС.

Анализ методом жидкостной хроматографии – масс-спектрологии осуществлялся на приборе LCQ Fleet фирмы Thermo Finnigan (США) на колонке Waters XTerra MSC 18 3.5 μ m 2.1x30 mm. Пробу для анализа готовили растворением навески массой 1-3 мг в 1 мл ацетонитрила, полученный таким образом раствор элюировали при 25°С со скоростью 1,5 мл/мин системой ацетонитрил-вода градиентным способом. Детектирование осуществлялось при помощи диодной матрицы (PDA) в диапазоне длин волн 190-800 нм. Масс-спектральные характеристики получены методом ЕСІ с регистрацией как положительных, так и отрицательных ионов.

Заключение

Изучено нитрование 1-(2,4-динитрофенил)- и 1-(пикрил)-бензотриазолов. Показано, что при нитровании в концентрированной азотной кислоте или в смеси серной и азотной кислот 1-(пикрил)-бензотриазола легко и с высоким выходом образуется ВТХ, в то время как при нитровании 1-(2,4-динитрофенил)-бензотриазола для получения ВТХ нужны длительные выдержки и более жесткие температурные условия. Определена оптимальная схема получения энергоемкого соединения 1-пикрил-5,7-динитробензотриазола (ВТХ), состоящая из стадии арилирования бензотриазола пикрилхлоридом и стадии нитрования 1-пикрил-бензотриазола

Список литературы

1. Coburn M.D. Nitroderivatives of 1-picrylbenzotriazole // J. Het. Chem. – 1973. – V. 10. – P. 743–746.
2. Carlson L. A., Coburn M. D., Dinegar R. H. High-Temperature EBW Detonator (BTX). – Los Alamos National Lab., NM (USA), 1976.–Report LA-UR-76-986.
3. Larina L., Lopyrev V. Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications. 2009.
4. Fries K., Guterbock H., Kuhn H. // Ann. – 1934. – V. 511. – P. 213-240.
5. Flippen-Anderson J. L. et al. Synthesis and Explosive Properties of Benzotriazoles // Aust. J. Chem. – 1992. – V. 45. – №. 3. – P. 513-524.
6. Kamel M., Ali M.I., Kamel M.M. Condensation of 2,4-dinitrochlorobenzene with benzotriazole // Tetrahedron. – 1967. – V. 23. – P. 2863–2868.

УДК (547.331+547.332):547.854

Бердинских Н.А., Куштаев А.А., Юдин Н.В.

НИТРО- И НИТРОЗОПРОИЗВОДНЫЕ 6-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛПИРИМИДИН-4(3Н)-ОНА**Бердинских Никита Андреевич**, обучающийся кафедры Химии и технологии органических соединений азота;**Куштаев Александр Александрович**, заведующий лабораторией кафедры Химии и технологии органических соединений азота, e-mail: kushtaev@mail.ru;**Юдин Николай Владимирович**, к.х.н., доцент кафедры Химии и технологии органических соединений азота.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучены реакции нитрозирования и нитрования 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она. Синтезирован ряд ранее неописанных нитро- нитрозопроизводных 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она. Полученные соединения могут быть использованы в качестве удобных синтонов в синтезе биологически активных и энергоемких веществ.

Ключевые слова: 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-он, нитрозирование, нитрование.

NITRO- AND NITROSODERIVATIVES OF 6-HYDROXY-2-METHYLPYRIMIDINE-4(3H)-ONE

Berdinskikh N.A., Kushtaev A.A., Yudin N.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Nitrosation and nitration reactions of 6-hydroxy-2-methylpyrimidine-4(3H)-one were studied. Series of unknown nitro- and nitrosoderivatives of 6-hydroxy-2-methylpyrimidine-4(3H)-one were synthesized. Prepared compounds can be used as a convenient sintones in biologically active and energetic materials.

Keywords: 6-hydroxy-2-methylpyrimidine-4(3H)-one, nitrosation, nitration.

Производные гидроксипиримидинов, нашедшие широкое применение в качестве биологически активных соединений [1] в последние годы находят применение в химии энергоемких материалов. 2-Замещенные-6-гидроксипиримидин-4(3Н)-оны предложены в качестве исходных продуктов в синтезе малочувствительного взрывчатого вещества 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена [2,3,4], 1,1-динитрометана [5], 1,1,1-тринитрометана [6]. 2-замещенные-6-гидроксипиримидин-4(3Н)-оны легко вступают в реакции нитрования и нитрозирования, при этом направление и продукты реакции сильно зависят от кислотности среды. Основным продуктом при нитрозировании 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она (1) в среде соляной кислоты является 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропириимидин-4(3Н)-он [7]. 6-Гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-он быстро нитруется в концентрированной азотной кислоте при 20°C до 6-гидрокси-2-метил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она [2]. При нитровании гидроксипиримидинона (1) в серно-азотных кислотных смесях (САКС) (-Н₀=9–10) при 20-25°C образуется 2-(динитрометил)-5,5-динитропириимидин-4,6(1Н,3Н,5Н)-дион [2,3,8]. В работе [9] сообщается о получении 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она при нитровании соединения (1) в среде 72% серной кислоты в присутствии оксидов азота.

Настоящая работа посвящена синтезу нитро- и нитрозопроизводных 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3Н)-она.

Барбитуровая и тиобарбитуровая кислоты легко нитрозируются в кислой среде до соответствующих

5-нитрозопроизводных [10,11]. Однако, при нитрозировании гидроксипиримидинона (1) (1,1 моль нитрита натрия на 1 моль (1)) в концентрированной соляной кислоте нами была получена смесь двух продуктов. ЖХ/МС анализ показал наличие двух нитрозопроизводных - 6-гидрокси-2-метил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она и 6-гидрокси-2-изонитрозометилпиримидин-4(3Н)-она (схема 1); m/z 172 [M+H₂O-H]⁺ (λ_{max}=242, 405 нм); m/z 154 [M-H]⁻ (λ_{max}= 222, 239, 334 нм). Разделить смесь моонитрозопроизводных не удалось.

При нитрозировании соединения (1) избытком нитрита натрия(2,0 моль NaNO₂ на моль (1)) по методике, описанной в [7] образуется нитрозооксим (3). Анализ полученного образца методом ЖХ/МС показал наличие в пробе моонитрозопроизводного (2). В связи с этим количество нитрита натрия было увеличено до 2,5 моль по сравнению с оригинальной методикой. Выход при этом составил 84%.

Смесь продуктов, содержащая по данным ЖХ/МС 30% 6-гидрокси-2-метил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она (m/z 170 [M-H]⁻) и 70% 6-гидрокси-2-изонитрозометил-5-нитропириимидин-4(3Н)-она (4) (m/z 199 [M-H]⁻) была получена в САКС на основе 72% H₂SO₄ с добавлением нитрита натрия (1,2 моль / 1 моль (1)). При этом азотная кислота и нитрит натрия дозировались в раствор (1) в 72% H₂SO₄ одновременно. Содержание (4) в смеси до 90% может быть увеличено путем последовательного добавления сначала нитрита натрия к раствору (1) в 72% H₂SO₄ и выдержки реакционной массы в течение 30 минут, а затем

добавления азотной кислоты. К сожалению, нитрооксим (4) имеет высокую растворимость в отработанной серной кислоте и воде, что не позволяет получать его по вышеописанной методике с выходом более 20%. Экстракция органическими растворителями из отработанной САКС не дает положительного результата.

Единственным продуктом нитрования гидроксипиридинона (1) в 82% H_2SO_4 (с

добавлением и без добавления $NaNO_2$) является 6-гидрокси-2-метил-5-нитропиримидин-4(3H)-он (5). Нитрооксим (4) в этих условиях не образуется даже в следовых количествах.

При нитровании соединения (5) в 72% H_2SO_4 реакция не идет. Из реакционной массы количественно выделено исходное соединение.

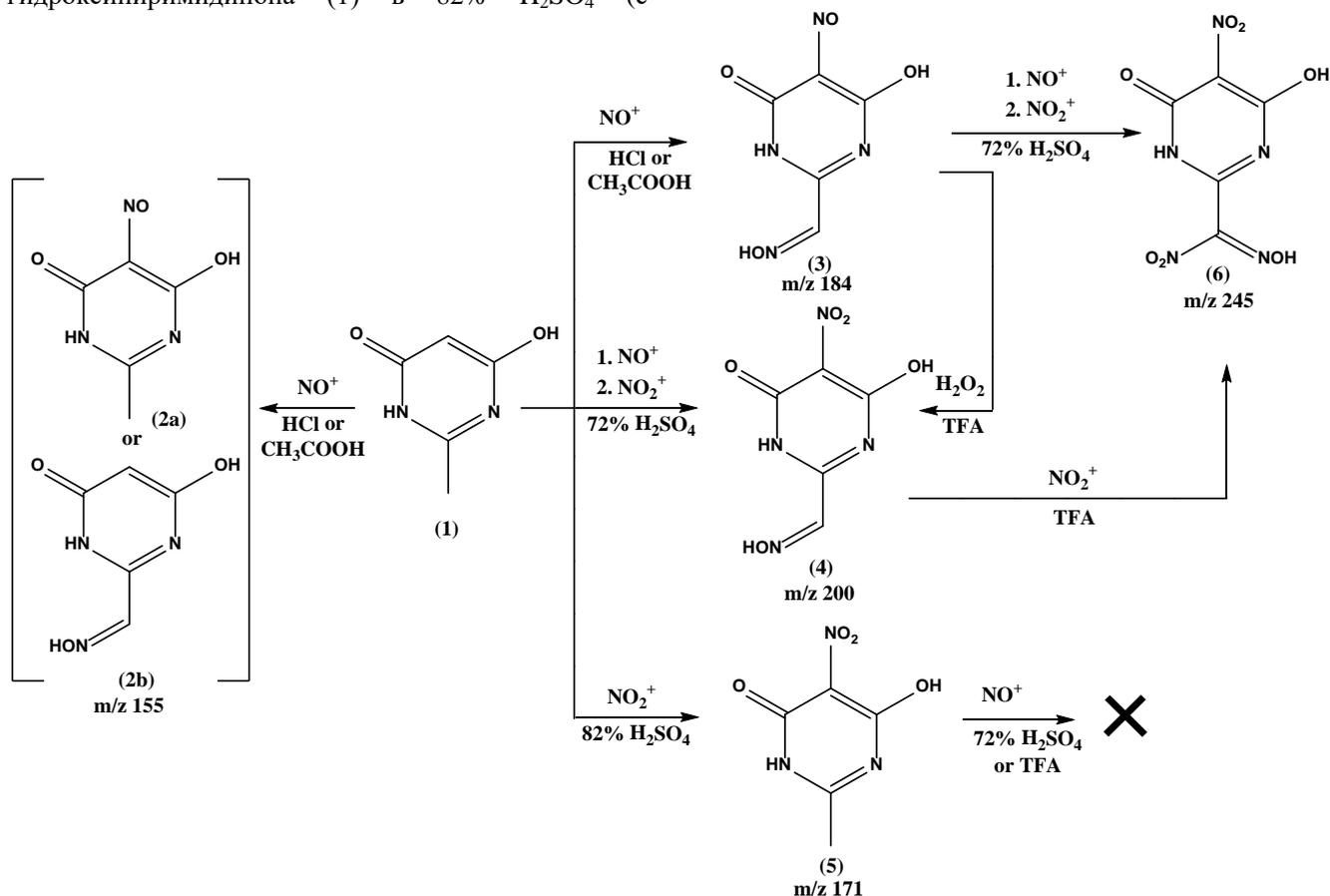


Схема 1

Этот результат хорошо согласуется с данными кинетических экспериментов, приведенных в работе [10] и подтверждает высказанное авторами предположение о смене электрофильного агента при переходе от 82 к 72% H_2SO_4 о том, что нитрозоний-ион является основным электрофильным агентом в 72% H_2SO_4 , а нитроний-ион – в 82%.

С целью повышения выхода нами была опробована альтернативная методика синтеза нитрооксима (4), заключающаяся в окислении нитрозооксима (3) перекисью водорода в трифторуксусной кислоте (TFA). Выход при этом составил 65%, а чистота полученного соединения не менее 98% по данным ЖХ/МС.

При обработке нитрозооксима (3) азотной кислотой в среде 72% H_2SO_4 был получен 6-гидрокси-2((гидроксиимино)(нитро)метилпиримидин-4(3H)-он (6). Нитроловая кислота (6) имеет чрезвычайно высокую растворимость в отработанной серной кислоте и воде, в результате чего выход по данной методике не превышает 10%. С целью оптимизации выхода нитроловой кислоты 72% H_2SO_4 была

заменена на трифторуксусную, что позволило повысить выход до 50%.

Нитроловая кислота (6) с выходом более 60% также может быть получена и при нитровании нитрооксима (4) азотной кислотой в среде CF_3COOH .

Строение и чистота полученных соединений подтверждены данными ЖХ/МС, ИК спектрометрии, 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии.

ИК спектры были зарегистрированы на спектрометре Thermo Nicolet 360 FTIR в таблетках КВг. 1H и ^{13}C ЯМР спектры были записаны на приборе Varian Mercury Plus instrument (400 МГц) в ампулах диаметром 5 мм при температуре 50°C (разрешение ± 0.01 м.д.) в растворе $DMCO-d_6$. В качестве внутреннего стандарта при регистрации использовали остаточный сигнал растворителя (2.50 и 39.5 м.д., соответственно для 1H и ^{13}C ЯМР спектров). ЖХ/МС анализ проводили на приборе Thermo Dionex Ultimate 3000 HPLC/LCQ Fleet LT в градиентном режиме элюирования. В качестве метода ионизации был использован электро-спрей. Регистрировали только отрицательно заряженные частицы. Разделение проводили в следующих

условиях: колонка Acclaim RSLC 120 C18, (2,1×150 мм), подвижная фаза – (H₂O + MeCN) + 0,1 % HCOO⁻NH₄⁺ (градиент – от 3% MeCN до 90% MeCN), скорость потока – 0,3 мл/мин, температура колонки 40°C.

Исходя из полученных данных, нами был предложен следующий механизм образования нитрозонитропроизводных гидроксипиримидинона (1). При кислотности среды -H₀ менее 7 происходит быстрое образование мононитропроизводных (2а-б). В случае если реакция нитрозирования протекает по алкильному заместителю возможно дальнейшее нитрозирование, приводящее к образованию нитрозооксида (3). При введении нитрозо-группы в положение 5 гетероциклического ядра, 5-нитрозопроизводное (2а) быстро окисляется до мононитропроизводного (5), которое далее не вступает в реакцию. Нитрозооксим (3) далее нитруется в алкильный заместитель, после чего происходит окисление нитрозогруппы в положении 5 до нитро.

Синтезированные в настоящей работе соединения могут быть использованы в качестве исходных продуктов в синтезе энергоемких и биологически активных соединений.

Список литературы

1. Ременников Г.Я. Нитродигидропиримидины / Г.Я. Ременников // Химия гетероцикл. соедин. - 1997. - № 12. - С. 1587-1602.
2. Астратъев А.А. и др. Некоторые особенности кислотного нитрования 2-замещенных-4,6-дигидроксипиримидинов. Нуклеофильное расщепление продуктов нитрования // Журнал орган. химии. - 2001. - Т. 37. - Вып. 5. - С. 766-770.
3. Latypov N.V. et al. On the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine // Organic process research and development. – 2007. – Vol. 11. – №. 1. – P. 56-59.

4. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества: учебное пособие // М.: ПХТУ им. Д.И Менделеева, – 2008. – 167 с.
5. а) Langlet A. et al. Nitration of 2-substituted pyrimidine-4,6-diones, structure and reactivity of 5,5-gem-dinitropyrimidine-4,6-diones // The Journal of organic chemistry. – 2002. – Vol. 67. – №. 22. – P. 7833-7838. б) Latypov N., Wellmar U., Langlet A. Method of preparing salts of dinitromethane // U.S. Patent № 6340780, 2002.
6. а) Langlet A., Latypov N.V., Wellmar U. Method of Preparing Nitroform // International Patent № WO 03/018514A1, 2003. б) Langlet A. et al, Formation of nitroform in the nitration of gem-dinitro compounds // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2004. – Vol. 29. – №. 6. – P. 344-348.
7. King F.E., King T.J. New potential chemotherapeutic agents. Part VII. Experiments on the synthesis of 8-aminopurines // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1947. – P. 943-948.
8. Куштаев А.А. и др. Кинетика нитрования 6-гидрокси-2-метилпиримидин-4(3H)-она и 2-метокси-2-метилимидазолидин-4,5-диона // Журнал прикладной химии. — 2009. — Т. 82. - № 10. — С. 1633–1639.
9. Kushtaev A.A. et al. Synthesis and reactivity of nitro- and nitroso derivatives of 6-hydroxy-2-methylpyrimidine-4(3H)-one // Proceedings of the 21th International Seminar of the New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). — Vol. 2. — University of Pardubice Czech Republic, 2018. — P. 1188–1192.
10. Robinson R., Tomlinson M.L. Thiopyrimidazine derivatives // Journal of the Chemical Society (Resumed). - 1935.- P. 467-470.
11. Brown D.J. The pyrimidines // N.Y.: John Willey, 1962. - 774 p.

УДК 615.011, 614.838.12

Шушпанов А.Н., Гаджиев Г.Г., Васин А.Я., Аносова Е.Б.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И ПОЖАРОВЗРЫВООПАСНОСТЬ ПОЛУПРОДУКТОВ СИНТЕЗА БАКЛОФЕНА

Шушпанов Александр Николаевич, аспирант кафедры Техносферной безопасности, e-mail: vremena@me.com;
Гаджиев Гарун Гамзатович, к.т.н., ассистент кафедры Техносферной безопасности;
Васин Алексей Яковлевич, д.т.н., профессор кафедры Техносферной безопасности
Аносова Евгения Борисовна, к.т.н., доцент кафедры Техносферной безопасности
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Расчетными и экспериментальными методами были определены пожаровзрывоопасные свойства полупродуктов синтеза баклофена, а именно *p*-хлор-нитростирола и метилового эфира 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты. Показано, что оба вещества являются горючими, а их пылевоздушные смеси, соответственно, пожароопасны и взрывоопасны.

Ключевые слова: *p*-хлор-нитростирол, метиловый эфир 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты, дифференциальная сканирующая калориметрия, теплота сгорания.

THERMAL ANALYSIS AND FIRE AND EXPLOSION HAZARD OF INTERMEDIATES OF SYNTHESIS OF BAKLOFEN

Shushpanov A.N., Gadzhiev G.G., Vasin A.Y., Anosova E. B.
 D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Fire and explosion hazard properties of intermediates of the synthesis of baclofen, namely, *p*-chloro-nitrostyrene and 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl)-butanoic acid methyl ether were determined by computational and experimental methods. It is shown that both substances are combustible, and their dust-air mixtures, respectively, are fire-hazardous and explosive.

Keywords: *p*-chloro-nitrostyrene, 4-nitro-2-methoxycarbonyl-3-(4-chlorophenyl)-butanoic acid methyl ether, the differential scanning calorimetry, heat of combustion.

Данная работа посвящена исследованию пожаровзрывоопасных свойств *p*-хлор-нитростирола (ПП баклофена 1) и метилового эфира 4-нитро-2-метоксикарбонил-3-(4-хлорфенил)-бутановой кислоты (ПП баклофена 2), которые являются полупродуктами синтеза баклофена. Внешне ПП баклофена 1 представляет собой желтый комковатый порошок, а ПП баклофена 2 – кристаллический порошок белого цвета с легким желтоватым оттенком. Молекулярные формулы соединений $C_8H_6ClNO_2$ и $C_{13}H_{14}ClNO_6$, соответственно. Химическое строение веществ было подтверждено методом ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380

FT-IR в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Термический анализ образцов проводился методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter в АГЗ МЧС России. На термограмме ПП баклофена 1 (рис. 1а) видно, что при температуре 106 °С на кривой ДСК наблюдается эндозффект, обусловленный плавлением вещества. При температуре 140 °С увеличивается скорость убыли массы, а при температуре 175 °С наблюдается начало экзотермического эффекта с выделением теплоты 16,04 Дж/г. Экзотермический пик сопровождается практически полной потерей массы.

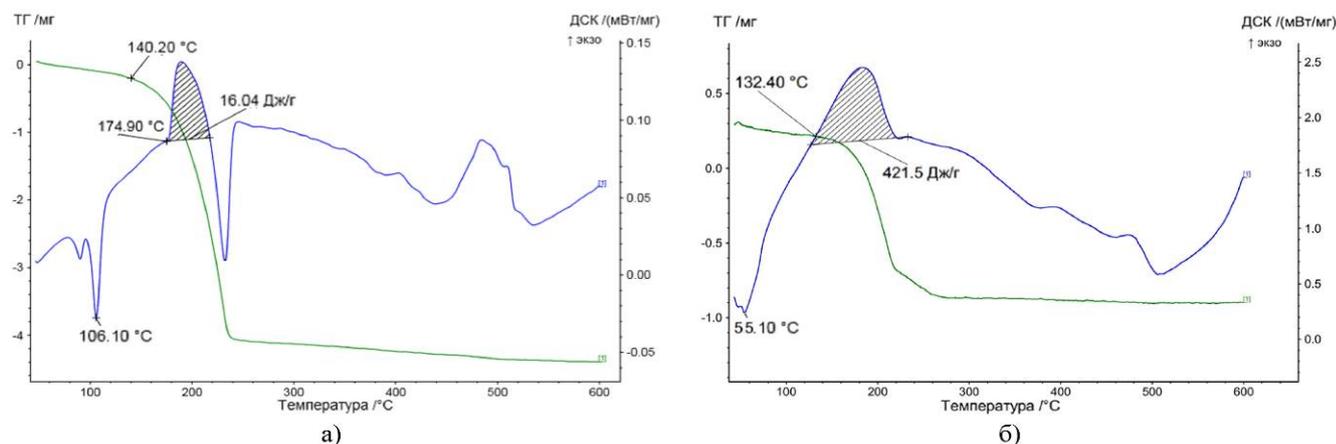


Рис. 1. Термограммы, полученные при скорости нагрева 5 °С/мин: а) ПП баклофена 1; б) ПП баклофена 2

Небольшой эндозффект, характеризующий плавление ПП баклофена 2 наблюдается на кривой ДСК при 50-60 °С (рис. 16). При 132 °С начинается экзозффект, сопровождаемый практически полной убылью массы, и выделением теплоты 421,50 Дж/г. Экзотермический пик достигает максимума при 190 °С.

На стандартных установках по методике ГОСТ 12.1.044-89 [1] для исследуемых образцов были определены такие показатели пожаровзрывоопасности как температура воспламенения ($t_{\text{воспл}}$) и нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР). По руководству [2] были рассчитаны максимальное давление взрыва (P_{max}), максимальная скорость нарастания давления взрыва $(dP/dt)_{\text{max}}$, минимальное взрывоопасное содержание кислорода (МВСК) и НКПР. Полученные данные приведены в таблице 1.

По полученным экспериментальным данным установили, что исследуемые образцы являются горючими веществами с низкой термостойкостью. Пылевоздушные смеси ПП баклофена 1 пожароопасны, а ПП баклофена 2 – взрывоопасны. На основании расчетных данных предполагалось, что ПП баклофена 1 и ПП баклофена 2, доля инертных элементов (N, O) и хлора в химической структуре которых составляет, соответственно, 43 и

46 масс. % (что на ≈ 10 % меньше нижнего предела области неустойчивого флегматизирующего влияния инерта [3-5]), проявят пожаровзрывоопасные свойства. На практике было получено высокое значение НКПР ПП баклофена 1 (375 г/м³), что можно объяснить склонностью вещества к адгезии (в частности, быстрому образованию крупных агломератов на воздухе). Тем не менее, нельзя исключать потенциальную возможность существования условий, при которых опасные свойства проявятся.

Расчетными методами определены значения энтальпий образования и сгорания исследуемых соединений, которые приведены в таблице 2. Энтальпии образования исследуемых соединений для газообразной фазы рассчитывались методом аддитивных групповых вкладов, методом аддитивных связей [6], методом Бенсона [7] и с помощью интегрированного программного комплекса CS ChemBioUltra 14 [8]. Для определения достоверных значений энтальпий образования изученных веществ проводился расчет всеми предложенными способами программы ChemOffice. Из 19 значений, полученных для каждого вещества, были отобраны наиболее близкие и взяты их средние значения.

Таблица 1. Пожаровзрывоопасные свойства исследованных веществ

Вещество	Свойства					
	$t_{\text{н.экз.р.}}, ^\circ\text{C}^{**}$	$t_{\text{воспл}}, ^\circ\text{C}$	НКПР, г/м ³	$P_{\text{max}}, \text{кПа}$	$(dP/dt)_{\text{max}}, \text{МПа/с}$	МВСК*, % об.
ПП баклофена 1	175	186	375 (36,8*)	674,94	50,62	6,40
ПП баклофена 2	132	215	60 (40*)	703,63	52,5	6,57

* – параметры пожаровзрывоопасности веществ, полученные расчетными методами [2];

** – температура начала интенсивного экзотермического разложения определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии при скорости нагрева 5 °С/мин

Таблица 2. Величины энтальпий образования, сгорания и фазовых переходов исследуемых веществ

Метод расчета	Вещество	
	ПП баклофена 1	ПП баклофена 2
$\Delta H_{\text{г.ф.}}, \text{кДж/моль}$		
ChemOffice (16 методов)	102,34	-677,27
метод аддитивных связей	134,48	-519,74
метод аддитивных групповых вкладов	107,78	-235,99
метод Бенсона	15,90	-315,04
среднее значение	105,47	-668,01
$\Delta H_{\text{пл}}, \text{кДж/моль}$		
формула Гамбилла	21,08	18,90
$\Delta H_{\text{исп}}, \text{кДж/моль}$		
формула Тругона	51,04	69,32
$\Delta H_{\text{г.тв.ф.}}, \text{кДж/моль}$		
	33,41	-756,22
$\Delta H_{\text{сг}}, \text{МДж/кг}$		
Закон Гесса	-21,731	-19,998
метод Коновалова-Хандрика	-21,480	-20,068

Для получения стандартных энтальпий образования, из полученных энтальпий образования газообразных веществ вычитались значения энтальпий фазовых переходов. Для расчета по формуле Гамбилла экспериментально определяли температуру плавления исследуемых веществ. Температура плавления ПП баклофена 1 составила 102 °С, а ПП баклофена 2 – 60 °С.

Энтальпии сгорания соединений вычислялись по закону Гесса [9] и формуле Коновалова-Хандрика [6]. Результаты расчета по двум методам дали хорошую сходимость, что подтверждает достоверность расчетов. Энтальпия сгорания является очень важной термохимической характеристикой вещества. Она может использоваться для расчета общего энергетического потенциала взрывоопасности технологических объектов, при категорировании помещений по пожаровзрывоопасности, а также для расчета некоторых показателей пожаровзрывоопасности органических соединений.

Для полной оценки пожаровзрывоопасности требуется дальнейшее исследование веществ с целью определения температур самовоспламенения, изучения поведения веществ при нагревании в инертной атмосфере, изучения механизма термодеструкции.

Список литературы

1. ГОСТ 12.1.044-89 (84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения, 1989 г.
2. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов. //Руководство, М., ВНИИПО, 2002, 77с.

3. Гаджиев Г.Г. Пожаровзрывоопасность некоторых органических соединений с экзпозифорными группами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. — 2017. — 17 с.

4. Изучение влияния инертных элементов в структуре вещества и механических примесей на горение пылей / А. Я. Васин, Л. К. Маринина, Г. Г. Гаджиев и др. // Актуальные вопросы совершенствования инженерных систем обеспечения пожарной безопасности объектов: материалы IV Всероссийской н/п конференции, посвященной Году гражданской обороны, Иваново, 18 апреля 2017 г. — 2017. — С. 17–23.

5. Изучение флегматизирующего действия инертных элементов в структуре вещества на горение пылей / С. А. Платонова, А. Н. Шушпанов, Г. Г. Гаджиев, А. Я. Васин // Сборник материалов XXVII Межд. н/п конференции Предупреждение. Спасение. Помощь. — 2017. — С. 81–84.

6. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. - Москва: Химия, 1979, 416 с.

7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства жидкостей и газов. - Л.: Химия, 1982, 592 с.

8. Программное обеспечение / ChemOffice // ChemBio3D 14.0 UserGuide / ver. 2014 [электронный ресурс]. – Режим доступа www.cambridgesoft.com (дата обращения 20.02.2017)

9. Корольченко А. Я., Корольченко Д. А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. Часть 1. // М. Ассоциация «Пожнаука», 2004 г., 713 с.

УДК 547.853.7, 544.431.24

Бу К.Т., Юдин Н.В., Фенин А.А.

КАТИОН-РАДИКАЛЬНАЯ СТАДИЯ ПРИ НИТРОВАНИИ ПРОИЗВОДНЫХ 4,6-ДИОКСИПИРИМИДИНА

Бу Куан Туан, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота

Юдин Николай Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота, e-mail: yudin@rctu.ru

Фенин Анатолий Александрович старший преподаватель кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Методами электронного парамагнитного резонанса и ультрафиолетовой спектроскопии показано образование катион-радикалов и σ -комплекса при нитровании 2-алкилзамещенных 4,6-диоксипиримидинов. Определен состав продуктов их дальнейшего превращения.

Ключевые слова: катион-радикал; спектроскопия электронного парамагнитного резонанса; УФ-спектроскопия; нитрование; 4,6-диоксипиримидин.

THE CATION-RADICAL STEP IN THE NITRATION OF 2-ALKYL-SUBSTITUTED 4,6-DIOXYPYRIMIDINES

Vu Q.T., Yudin N.V.

Russian University of Chemical Technology, D. I. Mendeleev, Moscow, Russia

Electronic paramagnetic resonance and ultraviolet spectroscopy have shown the formation of cation-radical by nitration of alkyl-substituted 4,6-dioxypyrimidines. The process of formation of cation-radical and their transformation into a sigma-complex is studied. The composition of the conversion products of the cation-radical was determined.

Keywords: Cation-radical; EPR; UV-spectroscopy; nitration; 4,6-dioxypyrimidines.

В последние десятилетия во многих странах мира ведутся активные исследования в области методов получения и свойств нового мощного малочувствительного взрывчатого вещества (ВВ) 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (ДАДНЭ, FOX-7). Основным способом его синтеза является нитрование 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина, 2-метилимидазола, 2-метокси-2-метилимидазолидин-4,5-дион, 2-гидрокси-2-метилимидазолидин-4,5-дион с последующим гидролизом промежуточных соединений [1]. Несмотря на образование побочного продукта – динитрометана, схема синтеза ДАДНЭ 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина подставляется наиболее перспективной в связи с большей простотой и большим выходом его получения исходного соединения по сравнению с производными 2-метилимидазолидин-4,5-диона.

Известно, что нитрование 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина легко протекает до 2-метил-5-нитро-4,6-дигидроксипиримидина, в работе [2] изучены кинетические особенности данного процесса. Однако детали механизма его нитрования до сих пор не известны. Дискуссионным является вопрос относится ли данная реакция к обычному ароматическому электрофильному нитрованию или протекает по иному механизму.

В ходе исследования особенностей нитрования 2-метил-5-нитро-4,6-дигидроксипиримидина различными реагентами (азотной кислотой и ее

смесью с серной и трифторуксусной кислотой, нитратами металлов в кислотах и т.д.) нами было отмечено яркое красное окрашивание реакционной массы в начальный момент. На УФ-вид спектрах реакционных масс наблюдается интенсивное поглощение в области 500 - 600 нм. Данный факт позволил предположить протекание реакции по катион-радикальному механизму [3], так как катион-радикалы ароматических соединений часто имеют поглощение в видимой области. В настоящей статье приведены результаты изучения нитрования 4,6-дигидроксипиримидина (ГП), 2-метил-4,6-дигидроксипиримидина (ГМП), 2-этил-4,6-дигидроксипиримидина (ГЭП), 2-изопропил-4,6-дигидроксипиримидина (ГИПП) изопропилнитратом (ИПН) в среде трифторуксусной кислоты методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и УФ-спектроскопии, а также анализа продуктов их нитрования методом жидкостной хроматографии – масс-спектроскопии (ЖХ-МС).

Экспериментальная часть

Спектр ЭПР регистрировали при комнатной температуре без и с эталоном Mn^{2+} в MgO на приборе Bruker 200. Исследуемые растворы приготовлены смешением исходных соединений с изопропилнитратом в среде трифторуксусной

кислоты в стеклянной ампуле при комнатной температуре.

ЭПР спектр реакционной массы при нитровании ГП показан на рис. 1. Спектр, зарегистрированный с низким разрешением, состоит из трех сигналов, при более высоком разрешении наблюдается его сверхтонкая структура. Наличие трех основных сигналов связано с взаимодействием неспаренного электрона с ядром атома N^{14} . Наблюдаемая сверхтонкая структура, по-видимому, соответствует случаю взаимодействия между двумя эквивалентными магнитными ядрами N^{14} при медленном обмене, схема 1.

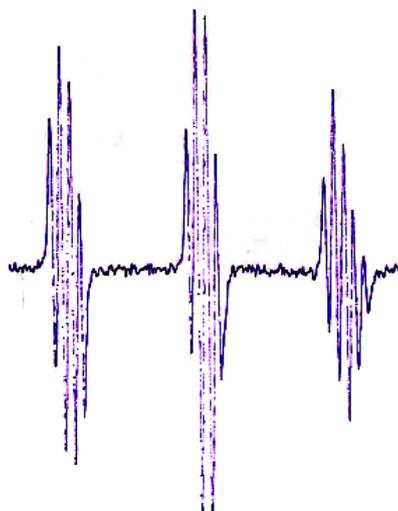


Рис. 1. Спектр ЭПР раствора ГП в смеси трифторуксусной кислоты с изопропилнитратом

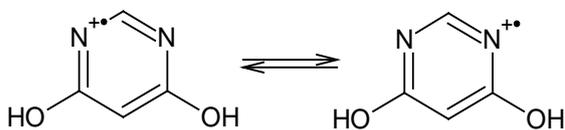


Схема 1. Предполагаемая структура катион-радикала ГП

По полученным данным была определена величина g -фактора, его значения для катион-радикалов полученных из ГМП и ГП равны 2,0040 и 2,0045 соответственно, таблица 1. Полученные нами ЭПР спектры и значения g -фактор близко к наблюдаемым для катион-радикалов p -нитрозотолуола (2,0054), o -нитрозотолуола (2,0058) [4] и арилдиазильных радикалов ($2,0006 \pm 0,0001$) [5], что подтверждает нахождение радикального центра при атоме азота.

Таблица 1. Значения g -фактора для ГП и ГМП при комнатной температуре

Вещество	g_1	g_2	g_3
ГМП	2.0219	2.0040	1.9862
ГП	2.0227	2.0045	1.9863

Кинетику нитрования изучали спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Spocord M-40. Нитрование проводили изопропилнитратом в среде трифторуксусной кислоты при молярном соотношении компонентов субстрата к изопропилнитрату равным 1 : 2 и концентрации субстрата 33 - 45 ммоль/л.

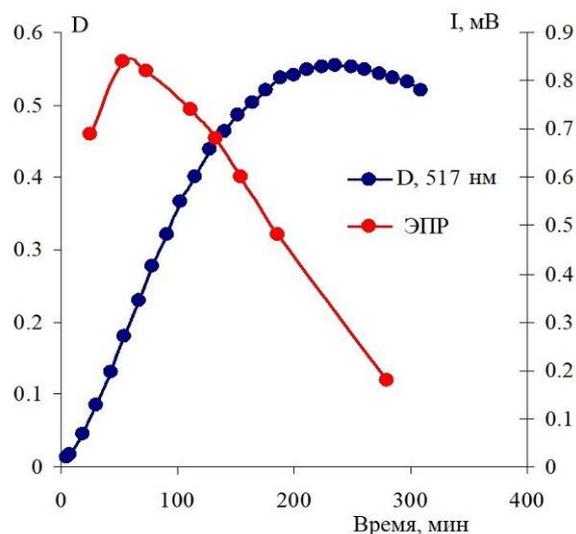


Рис. 2. Зависимость оптической плотности и интенсивности сигнала в спектре ЭПР от времени при нитровании ГП изопропилнитратом в среде трифторуксусной кислоты

В начале процесса наблюдается рост оптической плотности, причем кривая имеет S-образный вид характерный для последовательных реакций. После прохождения через максимум оптическая плотность снижается.

Сравнение данных спектрофотометрии и измерения концентрации катион-радикала методом ЭПР в этих же условиях показало, что скорость образования радикала ГП существенно больше, чем скорость изменения оптической плотности (рис.2). Таким образом, мы предполагаем, что процесс нитрования идет через образование катион-радикала и его последующую трансформацию в σ -комплекс. Причем именно σ -комплекс имеет поглощение в диапазоне 500 - 550 нм. Далее происходит достаточно медленная стадия превращения σ -комплекса в нитросоединение.

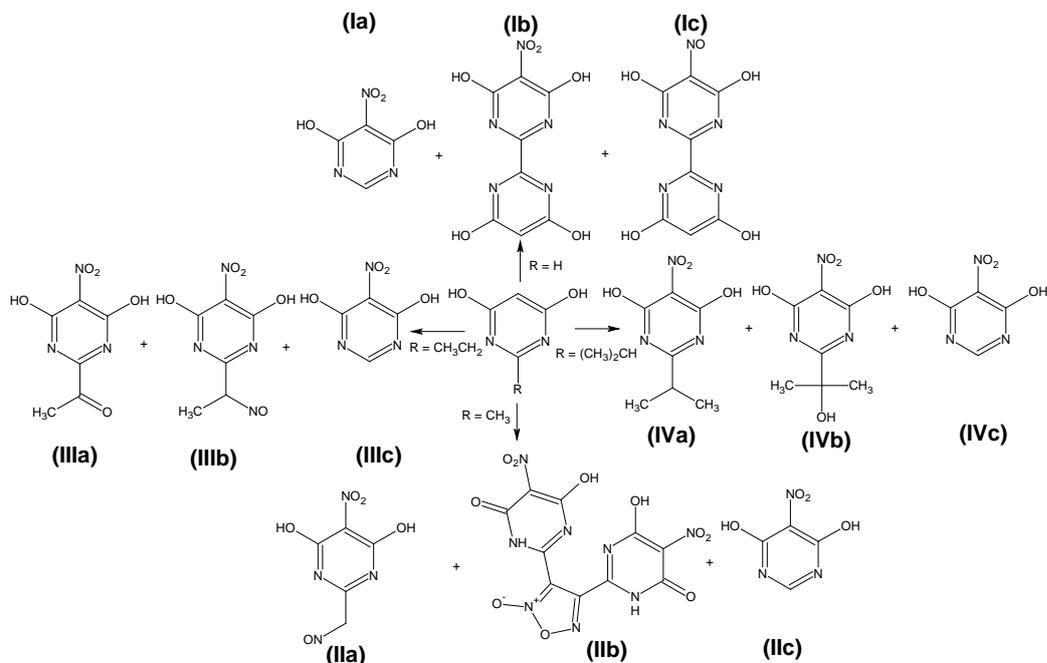


Схема 2. Продукты нитрования алкилпроизводных пиридина в среде трифторуксусной кислоты

Анализ продуктов нитрования методом ЖХ-МС (схема 2) показал, что кроме основных мононитросоединений (Ia и IVa) в смеси присутствуют продукты окисления (IIIa и IVb) и нитрозирования (IIa, IIIb). Нитрозирование протекает за счет катиона нитрозония формирующегося из NO_2 . В случае ГМП соединение IIa, по-видимому, нитруется до нитрозоновой кислоты которая превращается в нитрилоксид. Последний димеризуется в фуроксан IIb. 5-нитро-4,6-дигидрокси-2-пиридин вероятно образуется при окислении алкильного заместителя до карбоксильной группы с последующим декарбоксилированием (IIIc, IIIc, IVc). В случае ГП наблюдаются продукты димеризации радикалов - соединения Ib и Ic. Следует отметить, что такие же продукты образуются при нитровании ГП, ГМП, ГЭП и ГИПП азотной кислотой и ее смесями с трифторуксусной кислотой и трифторуксусным ангидридом, что подтверждает единый механизм нитрования в данных системах.

Заключение

Нитрование 4,6-дигидрокси-2-пиридина и его алкилпроизводных изопропилнитратом в среде трифторуксусной кислоты протекает по катион-радикальному механизму, включающему быстрое окисление субстрата до катион-радикала и более медленную стадию его превращения в σ -комплекс.

Далее следует стадия превращения σ -комплекса в нитросоединение. Продукты нитрования изопропилнитратом в среде трифторуксусной кислоты содержат наряду с мононитросоединениями продукты нитрозирования, окисления и демеризации.

Список литературы

1. Жилин В.Ф., Збарский В.Л., Юдин Н.В. Малочувствительные взрывчатые вещества. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008, - С. 88-109.
2. Kushtaev A.A. Nitration kinetics of 6-hydroxy-2-methylpyrimidin-4 (3H)-one and 2-methoxy-2-methylimidazolidine-4, 5-dione / Kushtaev A. A., D'yakonov A.V., Yudin N.V., Zbarskii V.L. // Russian Journal of Applied Chemistry - 2009. Vol. 82. № 10. - P. 1785-1791,
3. Kochi Jay K. Chemical Activation by Electron Transfer in Charge-Transfer Complexes. Formation and Reactions of Transient Ion Radical Pairs // Acta Chemica Scandinavica - 1990. Vol. 44. - P. 409-432.
4. Dr. Kazuo Someno. Spectral database for organic compounds SDBS-ESR №. 8189, №. 8190, AIST, Japan.
5. Tadashi Suehiro. Electron spin resonance study of aryl diazenyl radicals in solution / Suehiro Tadashi, Tashiro Takaaki, Nakausa Ryuichi // Chem. Letters - 1980, Vol. 9. - P.1339-1342.

УДК 547.718

Гаич А.Д., Медведь Е.А., Рудаков Г.Ф., Дубовис М.В.

СИНТЕЗ 2-(1,3-ДИНИТРОАЗЕТИДИН-3-ИЛ)-2H-ТЕТРАЗОЛА

Гаич Александр Драганович, обучающийся 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Медведь Егор Александрович, обучающийся 6 курса инженерного химико-технологического факультета;
Рудаков Геннадий Федорович, старший преподаватель кафедры химической технологии органических соединений азота; e-mail: rudakov@gctu.ru;
Дубовис Михаил Вадимович, ведущий аналитик научно-аналитического центра (НАЦ ИМСЭН-ИФХ);
 Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

Разработан метод синтеза 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2H-тетразола из 3-бром-1-(трет-бутил)-3-нитроазетидина. Для нового материала проведена оценка термической стабильности методом дифференциальной калориметрии и рассчитаны энергетические характеристики.

Ключевые слова: нитроазетидины, тетразол, алкилирование, нитрование

SYNTHESIS OF 2-(1,3-DINITROAZETIDIN-3-YL)-2H-TETRAZOLE

Gaich A.D., Medved E.A., Rudakov G.F., Dubovis M.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Synthesis of 2-(1,3-dinitroazetid-3-yl)-2H-tetrazole from 3-bromo-1-(tert-butyl)-3-nitroazetid has been developed. The thermal stability of new material was estimated by differential scanning calorimetry and its energetic characteristics were calculated.

Keywords: nitroazetidines, tetrazole, alkylation, nitration

Интерес к химии нитроазетидинов проявился с момента синтеза низкоплавкого мощного вещества – 1,3,3-тринитроазетидина (TNAZ) [1-4]. К настоящему времени синтезирован широкий ряд замещенных 3,3- [5-7] и 1,3-динитроазетидинов [8,9]. На примере 3-азидо-1,3-динитроазетидина [10-12] была показана возможность получения энергоемких соединений, содержащих в третьем положении азетидинового цикла 1H-1,2,3-триазол [13,14]. Азетидины с тетразолом были описаны лишь на примере 1-нитроазетидина [15,16].

В данной работе был разработан метод синтеза 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2H-тетразола. В качестве стартового продукта был использован 3-бром-1-(трет-бутил)-3-нитроазетидин (1), получающийся в несколько стадий из нитрометана, формальдегида и третбутиламина (схема 1).

Проведенное исследование показало, что реакция алкилирования тетразола 3-бром-1-(трет-бутил)-3-нитроазетидином (1) в обычных условиях (основание, нагрев) не приводит к синтезу целевых

соединений. Положительный результат был получен лишь при фотоиндуцированном ($\lambda_{\max} = 365$ нм, 100 Вт) алкилировании в ацетонитриле в присутствии Cs_2CO_3 (схема 2).

За ходом процесса следили методами ЖХ/МС и ТСХ. Оказалось, что скорость реакции при комнатной температуре в выбранных условиях активации очень низкая. За 300 ч не удалось полностью израсходовать исходные реагенты, а выход продуктов реакции составил лишь 40%. Увеличение температуры (50°C) привело к сильному осмолению и снижению выхода алкилированных тетразолов. Изменение условий фотоактивации также не привело к положительному результату. Соотношение изомеров (55% на 45%, 1H- к 2H-) определяли при помощи ЖХ/МС и ПМР спектроскопии. Идентификацию продуктов проводили методами ИК, ЯМР (^1H , ^{13}C , ^{15}N) и масс-спектрологии после хроматографического разделения смеси на силикагеле.

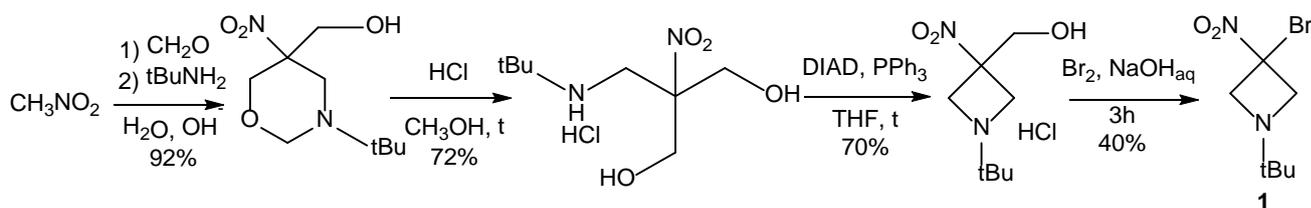


Схема 1. Синтез 3-бром-1-(трет-бутил)-3-нитроазетидина

Принимая во внимание радикальный характер фотоиндуцированного алкилирования [17,18] для ускорения процесса мы использовали азобисизобутиронитрил (AIBN) – известный инициатор радикальных процессов. Добавление 1 экв. катализатора позволило в три раза уменьшить время реакции и увеличить выход целевых соединений до 70%. Соотношение изомеров при этом практически не изменилось (ЖХ/МС, ПМР), а препаративный выход составил 42% (1*H*-тетразол, 3) и 28% (2*H*-тетразол, 2).

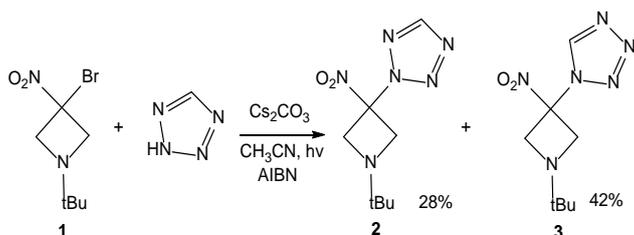


Схема 2. Фотоиндуцированное алкилирование тетразола

Нитрование полученных соединений проводили системой $\text{HNO}_3\text{--}(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (3 к 1, моль/моль) в присутствии хлористого метилена при температуре 0–20°C (схема 3). Ход процесса контролировали методом ТСХ. Оказалось, что в отличие от тетразола 2, изомер 3 неустойчив в условиях нитрования и приводит к продуктам разложения. Выделение 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2*H*-тетразола (4) проводили экстракцией хлористым метиленом реакционной смеси со льдом. Органический слой отделяли, промывали раствором NaHCO_3 , водой и сушили над сульфатом натрия. Хлористый метилен удаляли под разрежением, а остаток чистили методом колоночной хроматографии на силикагеле используя в качестве подвижной фазы смесь EtOAc--n-hexane (1 к 3, об.).

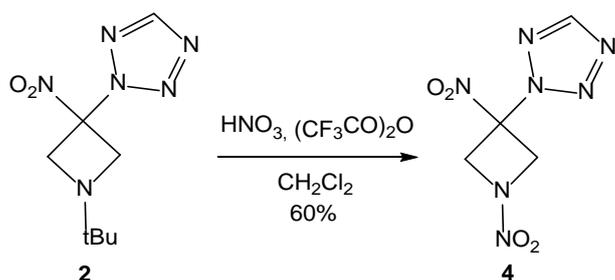


Схема 3. Синтез 2-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-2*H*-тетразола

2-(1,3-Динитроазетидин-3-ил)-2*H*-тетразол представляет собой бесцветное кристаллическое соединение с температурой плавления 153–155°C. Продукт ионизируется в условиях электрораспыления (ESI) в виде иона $[\text{M}+1]^+$ ($I_{\text{отн}}$ 100%). В ИК спектре (KBr) наблюдаются интенсивные полосы характерные для антисимметричных и симметричных колебаний NO_2 в нитраминах (1587 и 1277 cm^{-1}) и 3-нитроазетидинах

(1558 и 1353 cm^{-1}). ^1H и ^{13}C ЯМР спектры указывают на полное соответствие представленной структуре.

Оценка термической стабильности проведенная на приборе Thermal Analyzer DTAS-1300 при скорости нагрева 8 град/мин показала, что разложение целевого продукта происходит в интервале 155–166°C ($T_{\text{нир}}\text{--}T_{\text{макс}}$), что на 13–14°C ниже, чем в случае 1-(1,3-динитроазетидин-3-ил)-1*H*-1,2,3-триазола (168–180°C). Полученные результаты говорят о существенной роли строения азола в ряду замещенных 1,3-динитроазетидинов на их термическую стабильность. Расчет энергетических свойств, выполненный при помощи программы Shock & Detonation [19], показал, что полученное соединение по мощностным характеристикам уступает TNAZ [20]. Скорость детонации составила 8.26 км/с, а теплота взрыва 1400 ккал/кг.

Список литературы

1. Archibald T.G., Gilardi R., Baum K., George C. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55. № 9. – P. 2920-2924.
2. Axenrod T., Watnick C., Yazdekhashti H., Dave P.R. Synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine // *Tetrahedron Lett.* – 1993. – Vol. 34. № 42. – P. 6677-6680.
3. Katritzky A.R., Cundy D.J., Chen J. Novel syntheses of 1,3,3-trinitroazetidine // *J. Heterocyclic Chem.* – 1994. – Vol. 31. № 2. – P. 271-275.
4. Axenrod T., Watnick C., Yazdekhashti H., Dave P.R. Synthesis of 1,3,3-Trinitroazetidine via the Oxidative Nitrolysis of N-p-Tosyl-3-azetidinone Oxime // *J. Org. Chem.* – 1995. – Vol. 60. № 7. – P. 1959-1964.
5. Hiskey M.A., Stinecipher M.M., Brown J.E. Synthesis and initial characterization of some energetic salts of 3,3-dinitroazetidine // *J. Energ. Mater.* – 1993. – Vol. 11. № 3. – P. 157-165.
6. Oxley J., Smith J., Zheng W., Rogers E., Coburn M. Thermal Decomposition Pathways of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ), Related 3,3-Dinitroazetidinium Salts, and 15N, 13C, and 2H Isotopomers // *J. Phys. Chem. A.* – 1997. – Vol. 101. № 24. – P. 4375-4383.
7. Hiskey M.A., Johnson M.C., Chavez D.E. Preparation of 1-substituted 3,3-dinitroazetidines // *J. Energ. Mater.* – 1999. – Vol. 17. № 2. – P. 233-254.
8. Рудаков Г.Ф., Жилин В.Ф., Логвинова Е.В., Ладонин А.В. Улучшенный метод синтеза 1,3-динитроазетидина // *Современные проблемы технической химии, мат. докладов межд. научно-технической и методической конференции.* (Казань, 26-28 сент. 2002). – КГТУ, 2002. – С. 242-243.
9. Mckenney R. L. Jr., Floyd T. G., Stevens W. E., Archibald T. G., Marchand A. P., Sharma G. V. M., Bott S. G. Synthesis and thermal properties of 1,3-dinitro-3-(1,3-dinitro-3-azetidiny)azetidine (TNDAZ) and its admixtures with 1,3,3-

- trinitroazetidine (TNAZ) // J. Energ. Mater. – 1998. – Vol. 16. № 1. – P. 199-235.
10. Katorov D. V., Rudakov G. F., Zhilin V. F. Synthesis of heterocyclic geminal nitro azides // Russ. Chem. Bull. – 2009. – Vol. 58. № 11. – P. 2311-2317.
 11. Katorov D.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Zhilin V.F., Veselova E.V., Vyalova N.A. Preparation of Low-melting Compositions Based on 1,3,3-Trinitroazetidine // Centr. Eur. J. Energ. Mater. – 2007. – Vol. 4. № 1-2. – P. 125-133.
 12. Sinditskii V.P., Egorshchikov V.Yu., Berezin M.V., Rudakov G.F., Ladonin A.V., Katorov D.V. Combustion Behavior of Melt-castable Explosives from Azetidine Family // Propellants Explos. Pyrotech. – 2008. – Vol. 33. № 5. – P. 381-389.
 13. Katorov D.V., Rudakov G.F., Katorova I.N., Yakushkov A.V., Simonov D.P., Zhilin V.F. Synthesis of 1,2,3-triazoles from heterocyclic α -nitro azides // Russ. Chem. Bull. – 2012. – Vol. 61. № 11. – P. 2114-2123.
 14. Katorov D.V., Rudakov G.F., Simonov D.P., Zhilin V.F. Synthesis of 1,2,3-Triazole Derivatives From 3-Azido-1,3-Dinitroazetidine // XI Int.Sem. New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 09–11, 2008. – Part I. – P.370-374.
 15. Ладонин А.В., Рудаков Г.Ф., Трактирников А.В., Жилин В.Ф. Синтез нитроазетидинилтетразолов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. № 5 (73). – С. 30-35.
 16. Archibald T.G., Baum K., Garver L.C. Synthesis of N-nitroazetidines // Synth. Commun. – 1990. – Vol. 20. № 3. – P. 407-411.
 17. Rossi R.A., Pierini A.B., Penenory A.B. Nucleophilic Substitution Reactions by Electron Transfer // Chem. Rev. – 2003. – Vol. 103. – P. 71-167.
 18. Beugelmans R., Lechevallier A., Kiffer D., Maillos P. Substitution nucleophile radicalaire en chaine (SRN1) // Tetrahedron Lett. – 1986. – Vol. 27. № 51. – P. 6209-6212.
 19. Sumin A.I., Kondrikov B.N., Gamezo V.N., Raikova V.M. Shock and detonation general kinetics and thermodynamics in reactive systems computer package // Proceeding 11th Int. Detonation Symposium. USA. Bookcomp, Ampersand. – 2000. – P. 30-35.
 20. Жуков И.С., Козак Г.Д. Расчётные взрывчатые характеристики соединений класса азетидинов // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. 21. № 11(79). – С. 116-119.

УДК 544.421.42:536.755

Ефременко Д.В., Лазарев И.В., Пантелеев О.А., Левшенков А.И.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Лазарев Илья Владимирович, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;
Ефременко Дарья Вячеславовна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Пантелеев Олег Александрович, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Левшенков Антон Игоревич, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота
antlew@rambler.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями являются перспективными компонентами для широкого круга энергонасыщенных материалов. Многие из них существуют в виде кристаллогидратов. Данная работа посвящена исследованию взрывчатых свойств кристаллогидратов соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Проведены исследования детонационной способности в зарядах малых диаметров. Определены минимальные инициирующие заряды триацетонтрипероксида и гексаметилентрипероксиддиамина по солям 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, проведена оценка критических диаметров детонации.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола; кристаллогидраты; детонация; минимальный инициирующий заряд; критический диаметр детонации; триацетонтрипероксид; гексаметилентрипероксиддиамин.

CAPACITY DETONATION OF THE CRYSTALLINE SALTS OF 5,5'-AZOTETRAZOLE WITH THE NITROGENOUS BASES

Lazarev I.V., Efremenko D.V., Panteleev O.A, Levshenkov A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

High-energy salts of 5,5' - azotetrazole with nitrogenous bases are promising components for a wide range of energy-enhanced materials. Many of them exist in the form of crystalline hydrates. This work is devoted to the study of the explosive properties of crystallohydrates of salt 5,5' - azotetrazole with nitrogenous bases. The studies of detonation ability in charges of small diameters are carried out. Determination of minimum initiating charges of triacetone triperoxide and hexamethylene triperoxide diamine the salts of 5,5'-azotetrazole with the nitrogenous bases, the estimation of the critical diameter of detonation.

Keywords: salt of 5,5'-azotetrazole; crystalline hydrate; detonation, minimum initiation charge; the critical diameter of detonation; triacetone triperoxide; hexamethylene triperoxide diamine..

Соли азотетразола (AzT) известны с конца XIX века [1], В последние годы в ряде стран ведется синтез и исследование солей AzT с азотистыми основаниями, которые представляют интерес как перспективные бескислородные высокоэнтальпийные малочувствительные компоненты энергонасыщенных композиций: взрывчатых газогенерирующих композиций для подушек безопасности, порохов и твердых ракетных топлив. Наибольший интерес исследователей вызывают либо соли AzT основаниями, имеющими невысокую молекулярную массу, такими как аммиак, гуанидин, этилендиамин, либо с основаниями, имеющими высокоэнтальпийный фрагмент, такими как гидразин, амингуанидин и триаминагуанидин, гидроксилламин.

По литературным данным [2-12] соли AzT обладают высокой энтальпией образования, приемлемой термостойкостью, низкой температурой

горения и высокой скоростью горения. Некоторые соли получаются и устойчивы на воздухе в виде кристаллогидратов [2-3,10]. Имеются данные по их горению [3], однако данные о взрывчатых свойствах кристаллогидратов практически отсутствуют.

Следует отметить, что в литературе имеются сведения по чувствительности к начальным импульсам (Таблица 1), а также расчётные параметры (скорость и давление) детонации как безводной, так и амингуанидиновой соли AzT, так и её кристаллогидрата. Следует отметить, что введение кристаллизационной воды снижает чувствительность соли не менее чем в три раза, однако расчётные параметры детонации при этом даже несколько увеличиваются. Данные по исследованию чувствительности к детонационному импульсу, по критическому диаметру и экспериментально определённые скорости детонации в литературе отсутствуют.

Таблица 1. Взрывчатые свойства солей AzT [6]

Соль AzT	Чувств. к удару	Чувств. к трению	Чувств. к статике	$P_{дет.}$ ГПа	D, м/с
AG_2AzT	15 Дж	>360 N	-	165.6	6418
$AG_2AzT \cdot H_2O$	>40 Дж	>360 N	-	181.4	6690

Таким образом, кристаллогидраты солей AzT являются перспективными компонентами энергонасыщенных композиций. Для таких веществ необходимо иметь данные об их безопасности – в частности, чувствительности к начальным и детонационным импульсам. Представляет интерес степень влияния кристаллизационной воды на детонационные характеристики солей AzT. Следует отметить, что данные по взрывчатым свойствам смесей солей AzT с окислителями в литературе практически отсутствуют. Целью данной работы является определение чувствительности кристаллогидратов солей AzT к детонационному импульсу.

Поскольку некоторые соли AzT известны своей гигроскопичностью и образованием гидратов, было исследовано поглощение воды солями AzT при различной влажности, а так же устойчивость гидратов на открытом воздухе. Для установления гигроскопичности высушенные соли AzT хранились в эксикаторах с известной относительной влажностью воздуха внутри него. Установленная влажность обеспечивается благодаря насыщенным растворам некоторых веществ, давление паров которых хорошо изучено. Массы изучаемых веществ фиксировались каждые несколько дней.

Исследуемые вещества сначала хранили в эксикаторе с влажностью 67% (насыщенный раствор NH_4NO_3). После достижения постоянной массы соли AzT затем помещались в следующий эксикатор с повышенной влажностью 80% (насыщенный раствор NH_4Cl) и далее, в эксикатор с влажностью 93% (насыщенный раствор KNO_3).

По результатам эксперимента было установлено, что Gu_2AzT и TAG_2AzT набирают десятые доли моль воды даже при максимальной влажности, на открытом воздухе гидраты не устойчивы. По литературным данным $(NH_4)_2AzT$ не проявляет гигроскопичности [1], однако при высокой влажности она набирает приблизительно 0,5 моль воды. На открытом воздухе гидрат не устойчив. AG_2AzT по итоговым результатам набрала около 1 моль воды, гидрат устойчив на открытом воздухе. $(N_2H_5)_2AzT$, в отличие от всех остальных веществ, набрал 1 моль воды при 67% влажности и в дальнейшем не реагировал на её повышение. Гидрат устойчив на воздухе. Среди исследованных солей AzT наиболее гигроскопичными оказались $EnAzT$ и $(NH_3OH)_2AzT$, образуя устойчивые на воздухе дигидраты. Таким образом, в качестве объектов исследования были выбраны устойчивые на воздухе моногидрат гидразиновой соли AzT, и дигидраты этилендиаминовой и гидроксиламиновой соли AzT. Моногидрат аминокванидиновой соли не исследовался, т.к. по результатам предыдущих исследований безводная аминокванидиновая соль не

детонирует в условиях эксперимента.

Для определения чувствительности солей AzT к детонационному импульсу Нами был выбран метод определения минимального инициирующего заряда (МИЗ) инициирующего взрывчатого вещества для низкоплотных зарядов исследуемых соединений [14]. В качестве инициирующих взрывчатых веществ было выбраны триацетонтрипероксид (ТАТП) и гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТД). Эти соединения во-первых, не содержат тяжёлых металлов и работа с ними является экологически безопасной, во-вторых, для них есть данные по определению МИЗ для тротила и простых аммоналов [14,15].

Опыты проводили в медных трубках с внутренним диаметром 6 мм. Давление прессования – 50 атм для солей AzT и 20 атм для ИВВ. Плотность зарядов солей AzT около 1 г/см³, плотность ИВВ около 0.8 г/см³. В случае отсутствия детонации от 300 мг ГМТД (наиболее мощного из двух ИВВ) проводили эксперимент в медной трубке увеличенного диаметра (с внутренним диаметром 8 мм) и навеской ГМТД 500-600 мг. Толщина стенок медных трубок 1 мм. Детонационный процесс фиксировали по фрагментообразованию медной оболочки заряда и следу на тонкой стальной пластине-свидетеле.

В таблице 2 представлены МИЗ ГМТД и ТАТП по исследованным кристаллогидратам солей AzT. Для сравнения чувствительности к детонационному импульсу в таблице приведены МИЗ ГМТД и ТАТП по тротилу, полученные в работе [14].

Присутствие кристаллизационной воды снижает детонационную способность солей AzT. Вопрос заключается в том, насколько велика разница между гидратом и соответствующей безводной солью. Результаты исследований показали, что чувствительность к детонационному импульсу $EnAzT \cdot 2H_2O$ снижается в три раза по сравнению со своим безводным аналогом. Чувствительность к детонационному импульсу моногидрата гидразиновой соли $(N_2H_5)_2AzT \cdot H_2O$ понизилась приблизительно в 2-4 раза (в зависимости от применяемого ИВВ) по сравнению с $(N_2H_5)_2AzT$, однако из-за своей изначально высокой чувствительности к детонационному импульсу $(N_2H_5)_2AzT \cdot H_2O$ сравним с безводным $EnAzT$ и в 2-3 раза менее чувствителен, чем тротил. Присутствие кристаллизационной воды оказывает существенное влияние на свойства $(NH_3OH)_2AzT$, поскольку её гидрат лишается возможности ПГД и инициирующей способности, и МИЗ по нему удаётся установить. Дигидрат гидроксиламиновой соли $(NH_3OH)_2AzT \cdot 2H_2O$ по своей чувствительности к детонационному импульсу сравним с безводной гидразиновой солью $(N_2H_5)_2AzT$ и с тротилом.

Таблица. 2. МИЗ ГМТД и ТАТП по гидратам солей AzT

Соли AzT	МИЗ, мг	
	ГМТД	ТАТП
EnAzT•2H ₂ O EnAzT	400±100 125±25	- 225±25
(N ₂ H ₅) ₂ AzT•H ₂ O (N ₂ H ₅) ₂ AzT	88±12,5 18±2,5	135±15 68±12,5
(NH ₃ OH) ₂ AzT•2H ₂ O (NH ₃ OH) ₂ AzT	18±2,5 -*	68±7,5 -*
ТНТ	25±5	68±7,5

* (NH₃OH)₂AzT обладает иницирующей способностью

Проведены исследования по иницированию детонации кристаллогидратов солей AzT. Определены МИЗ ГМТД и ТАТП для кристаллогидратов солей AzT. Показано влияние кристаллизационной воды на МИЗ солей AzT.

Список Литературы

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // Lieb. Ann., 1898, Vol.303, pp.57-78.
2. Hiskey M. A., Goldman N. Stine J. R. High Nitrogen Energetic Materials derived from Azotetrazolate, Journal of Energetic Materials, 1998, том 16, с. 119-127.
3. Ахапкина Л. Е., Постников П. А., Тант М. М., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Успехи в химии и химической технологии, том XXV, 2011, с. 54-58.
4. Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M. Venugopalan S., Gandhe B. R. Synthesis, characterization and thermolysis studies on tiazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials. Journal of Hazardous Materials, том 137(2), 2006, с. 672-680.
5. Sivabalan R., Talawar M. B., Senthilkumar N., Kavitha B., Asthana S. N. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants. Journal of Thermal Analysis and Calometry, том 78, 2004, с. 781-791.
6. Hammerl A., Hiskey M. A., Holl G., Klapotke T. M., Polborn K., Stierstorfer J., Weigand J. J. Azidoforamidium and Guanidinium 5,5'-Azotetrazolate Salts. Chem. Mater., том 17, 2005, с. 3784-3793.
7. Hammerl A., Klapotke T. M., Noth H., Warchhold M. [N₂H₅]⁺₂[N₄C-N=N-CN₄]²⁻: A New High-Nitrogen High-Energetic Material, Inorg. Chem., том 40, 2001, с. 3570-3575.
8. Левшенкова Л. Е., Синдицкий В. П., Левшенков А. И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5'-азотетразола. Успехи в химии и химической технологии, том XXVII, 2013, с. 131-136.
9. Левшенкова Л. Е., Аунг В.Х., Мурылев Н. А., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Распад ониевого солей 5,5'-азотетразола в жидкой фазе. Успехи в химии и химической технологии, том XXIX, 2015, с. 53-55.
10. Левшенкова Л. Е., Левшенков А. И. Синтез и свойства солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Вестник Бурятского государственного университета, том 3, 2015, с. 31-34.
11. Han Y. H., Yang Y.Z., Du Z. M., Li Z. M., Yao Q., Wang Y. H., Hu Z.Y. The formulation Design and Performance Test of Gas Generators Based on Guanidinium Azotetrazolate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, том 42, 2016, с. 276-282.
12. Левшенков А. И., Левшенкова Л. Е. Горение смесей ониевого солей 5,5'-азотетразола с окислителями. Химическая физика и мезоскопия, том 17, 2015, с. 331-338.
13. Tappan B. C., Ali A.N., Son S. F., Brill T. B. Decomposition and Ignition of the High-Nitrogen Compound Triaminoguanidinium Azotetrazolate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, том 31, 2006, с. 163-167.
14. А.А. Петрейкин, Д.С. Антипов, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Разработка методики определения минимальных иницирующих зарядов для низкоплотных зарядов бризантных ВВ. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 37-38.
15. Д.С. Антипов, А.А. Петрейкин, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Детонационная способность простых аммоналов в зарядах малых диаметров. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 8-9.

УДК 662.42 535.233

Корепанова Е.О., Колесов В.И.

НАГРЕВ И ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ПИРОТЕХНИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА

Корепанова Елизавета Олеговна, обучающийся 5 курса инженерного химико-технологического факультета; **Колесов Василий Иванович**, кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии органических соединений азота; Kolesov2116@mail.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20

Изучен процесс нагрева и воспламенения пиротехнической композиции $KClO_4/ K_2Mg[Fe(CN)_6]$ лазерами с непрерывной накачкой и волоконной доставкой излучения на длинах волн ближнего ИК диапазона: 0.98 мкм и 1.56 мкм с диаметром лазерного пятна 600 мкм. Исследована динамика прогрева и воспламенения данных материалов при разной мощности лазерного излучения, от 0.1 до 10 Вт. Установлено, что время задержки воспламенения зависит от состава пиротехнической композиции, от мощности и длины волны лазерного излучения.

Ключевые слова: лазерный нагрев; лазерное иницирование; пиротехнические композиции; средства иницирования, воспламенение; воспламенительный состав.

HEATING AND IGNITION OF PYROTECHNIC COMPOSITION BY NEAR IR LASER RADIATION

Korepanova E.O., Kolesov V.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The heating and ignition of pyrotechnic composition $KClO_4/ K_2Mg[Fe(CN)_6]$ by CW lasers in near-IR range (0.98 μm and 1.56 μm) with fiber-optic radiation delivery has been investigated. The dynamics of heating and ignition of these materials at different laser radiation power, from 0.1 to 10 W, was investigated. It has been established that the delay time for ignition depends on the composition of the pyrotechnic composition, on the power and wavelength of the laser radiation.

Keywords: laser heating; laser ignition; pyrotechnic compositions; initiating means; ignition; ignition composition.

Исследования лазерного иницирования ЭМ начались с появлением первых лазеров [1]. Интерес к данной теме не пропадает и по сегодняшний день [2-9], поскольку поиск методов иницирования ЭМ альтернативных электрическим методам, имеет большую практическую ценность. В настоящее время достигнут заметный прогресс в непрерывных волоконных и полупроводниковых лазерах с волоконной доставкой излучения [10]. Высокий уровень мощности таких лазеров при их доступности и дешевизне представляют большой практический интерес в плане создания устройств для дистанционного лазерного иницирования горения и детонации ЭМ.

В данной работе приведены результаты исследований лазерного нагрева и воспламенения пиротехнической композиции- воспламенительного состава (ВС) - $KClO_4/ K_2Mg[Fe(CN)_6]$ в соотношении 60/40 (ПХК/МСК) непрерывными волоконными лазерами с длинами волн ближнего ИК диапазона: 0.98 мкм, 1.56 мкм. ВС наносился на лавсановую пленку в виде капель суспензии в нитроцеллюлозном лаке диаметром 2-3 мм, высотой 0.8-1.2 мм и сушилась на воздухе. Суспензия с лаком НЦ-23-ВВ смешивалась из расчета 2% нитроцеллюлозы в сухом остатке.

В качестве ЭМ-объекта лазерного нагрева использовался воспламенительный состав ПХК/МСК, обладающий большой скоростью горения, меньшей чувствительностью, чем штатные ИВВ и не содержащий токсичных и тяжелых металлов (Pb, Hg).

В качестве источников лазерного излучения использовались лазеры с непрерывной накачкой и волоконной доставкой излучения: 1. полупроводниковый лазер мощностью до 10 Вт с длиной волны 0.98 мкм (ООО "РИК"); 2. волоконный многомодовый лазер с длиной волны 1.56 мкм мощностью до 10 Вт. (ООО "ПОЛЮС")

Аналогично тому, как это было сделано в [11] применительно к ЭМ, принадлежащим к классу вторичных ВВ, была определена скорость нарастания температуры dT/dt на начальном этапе воздействия лазерного излучения при различных мощностях P и определён коэффициент пропорциональности a между начальной скоростью роста температуры и мощностью P : $dT/dt = a \cdot P$.

Коэффициент пропорциональности a отличается для разных ВС и длин волн (Таблица 1). Также была определена продолжительность участка dt_0 линейного роста температуры (длительность, начиная с которой рост температуры отличается от линейной аппроксимации более чем на 10%). Длительность dt_0 различается слабее. (20- 40 мс).

Таблица 1. Эффективность лазерного нагрева пиротехнических составов

ВС	$\lambda = 0.98$ мкм	$\lambda = 1.56$ мкм
	$a, K/(c \text{ Вт}) \cdot 10^3$	$a, K/(c \text{ Вт}) \cdot 10^3$
ПХК/МСК	2.8 ± 0.3	0.7 ± 0.04
ПХК/МСК/nAl	13.0 ± 2	—

Добавление в состав 0,5% наноалюминия заметно увеличило коэффициент пропорциональности, то есть эффективность лазерного нагрева.

На рис.1 приведены сигналы фотоприёмника для образца ВС при $\lambda = 0.98$ мкм и разных мощностях излучения. По началу изменения сигнала с фотоприёмника определялось временная задержка воспламенения образцов.

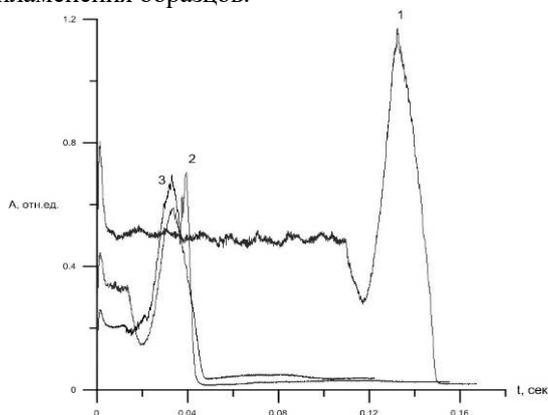


Рис.1. Сигнал с фотоприёмника при облучении с $\lambda = 0.98$ мкм: 1 – P = 1.25 Вт, 2 – P = 3.7 Вт, 3 – P = 4,9 Вт

На рис.2 приведена зависимость времени задержки воспламенения ВС от мощности лазерного излучения.

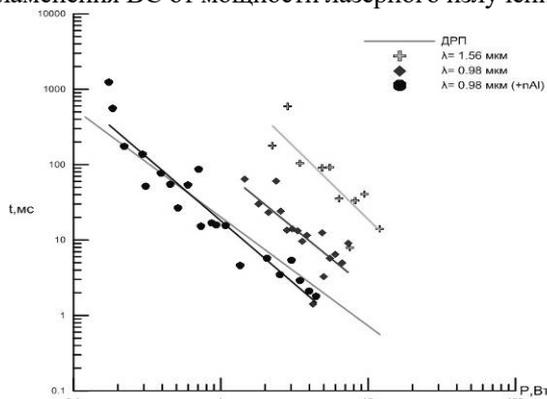


Рис.2. Зависимость задержки воспламенения ВС от мощности лазерного излучения

Зависимости времени задержки воспламенения ВС от мощности была аппроксимирована степенной зависимостью и описывается следующими уравнениями (t в мс, P в Вт):

$$t = 1533 \cdot P^{-1.9} - \lambda = 1.56 \text{ мкм};$$

$$t = 88.9 \cdot P^{-1.6} - \lambda = 0.98 \text{ мкм};$$

$$t = 18 \cdot P^{-1.6} - \lambda = 0.98 \text{ мкм с добавкой pAl}$$

Приведенная в [12] зависимость задержки воспламенения дымного пороха лазером с $\lambda = 1.56$ мкм имеет аналогичный вид: $t = 20.15 \cdot P^{-1.44}$.

Видно, что ранее полученная авторами зависимость для дымного ружейного пороха (ДРП) [12] практически совпадает с полученной для ВС.

Для ВС с $\lambda = 0.98$ мкм и добавкой pAl получены существенно меньшие значения задержек воспламенения при тех же мощностях облучения. Применение добавки, увеличивающей коэффициент поглощения излучения, позволило сократить время задержки воспламенения или уменьшить требуемую мощность излучения.

На основании полученных результатов можно предположить, что достигнутые времена задержек воспламенения 1-10 мс при умеренных мощностях

непрерывного лазерного излучения (1-10 Вт) уже представляют практический интерес с точки зрения создания дистанционных лазерных средств инициирования с данным ВС. В этом диапазоне находятся времена срабатывания промышленных детонаторов мгновенного и короткозамедленного типов [13], [14], а практика эксплуатации оптоволоконных линий связи демонстрирует возможность передачи лазерного излучения на многокилометровые расстояния с очень малыми потерями мощности.

Список литературы

1. Бриш А.А., Галеев И.А., Сбитнев Е.А. и др. "О механизме инициирования конденсированных ВВ излучением ОКГ" // ФГВ. – 1969. – Т.5. №4. – С. 475-480.
2. D. W. Ewick, T. M. Beckman, J. A. Holy, and R. Thorpe, "Ignition of HMX Using Low Energy Laser Diodes," Proceedings of the Fourteenth Symposium on Explosives and Pyrotechnics, Franklin Applied Physics, Inc., Oaks, PA, p.2-1, 1990.
3. В. П. Цицилев, Е. Ю. Морозова, А. С. Скрипин, "Лазерное инициирование порошков тэна в условиях объемного сжатия", Известия Томского политехнического университета. Энергетика. т. 317, № 4., с. 149 – 155, 2010.
4. С.И. Герасимов, М.А. Илюшин, В.А. Кузьмин, "Возможность инициирования полимерсодержащего энергонасыщенного состава комплексного перхлората ртути лучом лазерного диода", Письма в ЖТФ, том 41, стр.66-72, 2015.
5. Э.Д. Алукер, Г.М. Белокуров и др. «Лазерное инициирование тетранитрата пентаэритрита со светорассеивающими добавками», Письма в ЖТФ, 2010, т.36, стр.80-85.
6. Edward D. Aluker, Alexander G. and etc., "Laser Initiation of Energetic Materials: Selective Photoinitiation Regime in Pentaerythritol Tetranitrate", The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (14), pp. 6893–6901.
7. Akhmetshin R. et al. Effect of laser radiation wavelength on explosives initiation thresholds //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2014. – V. 552. – №. 1. – p. 012015.
8. А. В. Каленский, Н. В. Газенаур, А. А. Зевков, А. П. Никитин, "Критические условия инициирования реакции в ТЭНе при лазерном нагреве светопоглощающих частиц", Физика горения и взрыва, т.53, №2, стр.107-117, 2017.
9. В. И. Таржанов, В. И. Сдобнов, А. Д. Зинченко, А. И. Погребов, "Лазерное инициирование низкоплотных смесей ТЭНа с металлическими добавками", Физика горения и взрыва, т.53, №2, стр.118-125, 2017.
10. С.Вудс, М.Дака, Г.Флин, "Волоконные лазеры средней мощности и их применение", Фотоника 4, стр.6-10, 2008.
11. Бачурин Л.В., Колесов В.И., Коновалов А.Н., Ульянов В.А., Юдин Н.В. Нагрев и воспламенение ϵ -ГНИВ непрерывными лазерами ближнего ИК диапазона // Горение и взрыв. 2017. Т.10. №3. С.76-81.
12. Бачурин В. Н., Дмитриев А. К., Коновалов А. Н., Кортунов В. Н., Ульянов В. А., Юдин Н. В. Нагрев и воспламенение пороха непрерывными лазерами ближнего ИК диапазона// Черноголовка. 2016. С. 114–119.
13. Кутузов Б. Н. Разрушение горных пород взрывом: учебник для вузов / Б. Н. Кутузов. – 3 -е изд., – М.: МГИ, 1992. – 516 с.
14. Граевский М. М. Справочник по электрическому взрыванию зарядов ВВ / М. М. Граевский. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Рандеву-АМ, 2000. – 448 с.

УДК 544.421.42:536.755

Лазарев И.В., Ефременко Д.В., Пантелеев О.А., Левшенков А.И.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С АЗОТИСТЫМИ ОСНОВАНИЯМИ

Лазарев Илья Владимирович, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;
 Ефременко Дарья Вячеславовна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
 Пантелеев Олег Александрович, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
 Левшенков Антон Игоревич, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота
 antlew@ Rambler.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями являются перспективными компонентами для широкого круга энергонасыщенных материалов. Данная работа посвящена исследованию их взрывчатых свойств. Проведены исследования детонационной способности в зарядах малых диаметров. Определены минимальные инициирующие заряды триацетонтрипероксида и гексаметилентрипероксиддиамин по солям 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, проведена оценка критических диаметров детонации.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола; детонация; минимальный инициирующий заряд; критический диаметр детонации; триацетонтрипероксид; гексаметилентрипероксиддиамин.

CAPACITY DETONATION OF SALTS OF 5,5'-AZOTETRAZOLE WITH THE NITROGENOUS BASES

Lazarev I.V., Efremenko D.V., Panteleev O.A., Levshenkov A.I.

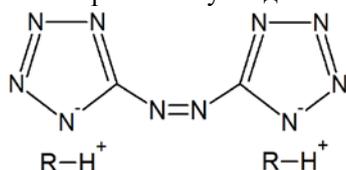
D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

High-energy salts of 5,5' - azotetrazole with nitrogenous bases are promising components for a wide range of energy-enhanced materials. This work is devoted to the study of their explosive properties. Conducted study of capacity detonation in charges of small diameter to determine the minimum initiating charges of triacetone triperoxide and hexamethylene triperoxide diamine the salts of 5,5'-azotetrazole with the nitrogenous bases, the estimation of the critical diameter of detonation.

Keywords: salt of 5,5'-azotetrazole; detonation, minimum initiation charge; the critical diameter of detonation; triacetone triperoxide; hexamethylene triperoxide diamine.

Соли азотетразола (AzT) известны с конца XIX века [1], В последние годы в ряде стран ведется синтез и исследование солей AzT с азотистыми основаниями, которые представляют интерес как перспективные бескислородные высокоэнтальпийные малочувствительные компоненты энергонасыщенных композиций: взрывчатых газогенерирующих композиций для подушек безопасности, порохов и твердых ракетных топлив. Наибольший интерес исследователей вызывают соли AzT либо с основаниями, имеющими невысокую молекулярную массу, такими как аммиак, гуанидин, этилендиамин, либо с основаниями, имеющими высокоэнтальпийные или окислительные фрагменты, в частности такими, как гидразин, аминоксидантин и триаминогуанидин, гидроксилантин (Формула 1).

Формула 1. Соли AzT с азотистыми основаниями
 Gu – гуанидин, AG – аминоксидантин, TAG – триаминогуанидин.



R = Gu, AG, TAG, NH₃, NH₂NH₂, NH₃OH, H₂N-CH₂-CH₂-NH₂

По литературным данным [2-12] соли AzT обладают высокой энтальпией образования, приемлемой термостойкостью (зависящей от силы основания), низкой температурой горения и высокой скоростью горения. Таким образом, горение и распад солей AzT и систем на их основе изучены подробно, показаны перспективы их применения. Учитывая многочисленные предложения по применению в качестве компонентов в различных энергонасыщенных композициях необходимо иметь данные о безопасности данных солей – чувствительности к начальным и детонационным импульсам. Следует отметить, что в литературе имеются сведения по чувствительности к начальным импульсам (Таблица 1), а также расчётные параметры - скорость и давление детонации, однако данные по исследованию чувствительности к детонационному импульсу, по критическому диаметру и экспериментально определённые скорости детонации в литературе отсутствуют.

Таблица 1. Взрывчатые свойства солей AzT [2,4-7,11,13]

Соль AzT	Чувств. к удару	Чувств. к трению	Чувств. к статике	$P_{дет.}$ ГПа	D, м/с
Gu_2AzT	>320 см 32 Дж	>36 кг >360 N	-	154	7100
AG_2AzT	15 Дж	>360 N	-	165.6	6418
DAG_2AzT	4 Дж	>360 N	-	204.5	7045
TAG_2AzT	25 см 4 Дж	8.4 кг 60 N	0.312 Дж	241.7	9050
$(NH_4)_2AzT$	21.4 см	4.4 кг	0.18 Дж	187	7600

Таким образом, целью данной работы является определение чувствительности солей AzT к детонационному импульсу.

Для определения чувствительности солей AzT к детонационному импульсу нами был выбран метод определения минимального инициирующего заряда (МИЗ) инициирующего взрывчатого вещества для низкоплотных зарядов исследуемых соединений [14]. В качестве инициирующих взрывчатых веществ было выбраны триацетонтрипероксид (ТАТТ) и гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТД). Эти соединения во-первых, не содержат тяжёлых металлов и работа с ними является экологически безопасной, во-вторых, для них есть данные по определению МИЗ для тротила и простых аммоналов [14,15].

Опыты проводили в медных трубках с внутренним диаметром 6 мм. Давление прессования – 50 атм для солей AzT и 20 атм для ИВВ. Плотность зарядов солей AzT около 1 г/см³, плотность ИВВ около 0.8 г/см³. В случае отсутствия детонации от 300 мг ГМТД (наиболее мощного из двух ИВВ) проводили эксперимент в медной трубке увеличенного диаметра (с внутренним диаметром 8 мм) и навеской ГМТД 500-600 мг. Толщина стенок медных трубок 1 мм. Детонационный процесс фиксировали по фрагментообразованию медной оболочки заряда и следу на тонкой стальной пластине-свидетеле.

В таблице 1 представлены МИЗ ГМТД и ТАТТ по исследованным солям AzT. Для сравнения чувствительности к детонационному импульсу в таблице приведены МИЗ ГМТД и ТАТТ по низкоплотным зарядам тринитротолуола,

полученные в работе [14].

В результате экспериментов было показано, что гуанидиновая и аминогуанидиновая соль азотетразола не проявляют чувствительности к детонационному импульсу, поскольку они не детонируют в условиях эксперимента даже в увеличенном диаметре. Среди способных ко взрыву веществ наименее чувствительным к импульсу является $EnAzT$, минимальный заряд по нему в несколько раз превышает МИЗ по тротилу. Близкие к тротилу минимальные заряды обнаружены у солей, имеющих наибольшую энтальпию образования – TAG_2AzT , $(NH_4)_2AzT$ и $(N_2H_5)_2AzT$.

Следует отметить, что гидразиновая и триаминогуанадиновая соль азотетразола в случае отказа не остаются без изменений, а сгорают, раздувая или разрывая трубку. Следов на пластине-свидетеле при этом не наблюдается, из чего можно заключить, что в данном случае происходит не детонация, а горение на конвективном режиме. Такой же эффект наблюдается при поджигании этих солей с помощью электровоспламенителя. Завальцовка трубок, снижение плотности заряда, введение в заряд ТЭНа не изменяет картины. ТЭН остаётся в неизменном состоянии.

Среди исследованного ряда солей AzT наиболее детонационноспособным оказалась содержащая окислительный фрагмент гидроксиламиновая соль $(NH_3OH)_2AzT$. Она способна к самостоятельному переходу горения в детонацию. Помимо этого было установлено, что данное вещество обладает инициирующей способностью – МИЗ по низкоплотному тротилу составляет примерно 165 мг.

Таблица 2. МИЗ ГМТД, ТАТП и $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$ по солям AzT и тротилу

БВВ	МИЗ, мг		
	ГМТД	ТАТП	$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$
Gu_2AzT	>500	-	-
AG_2AzT	>500	-	-
EnAzT	125± 25	225±25	-
TAG_2AzT	35±5	125±25	-
$(\text{NH}_4)_2\text{AzT}$	35±5	89±12,5	-
ТНТ	25±5	68±7,5	165±15
$(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{AzT}$	18±2,5	68±12,5	-
$(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{AzT}$	-	-	-

В результате проведенных исследований солей AzT определены МИЗ ГМТД и ТАТП по солям AzT. Проведена корреляция МИЗ с энергетическими характеристиками солей AzT. Сравнение МИЗ ИВВ по солям AzT и тротилу показало, что по чувствительности к детонационному импульсу гидразиновая, аммониевая и триаминогуанидиновая соль близки к тротилу. У гидроксиламиновой соли обнаружены инициирующие свойства.

Список Литературы

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // Lieb. Ann., 1898, Vol.303, pp.57-78.
2. Hiskey M. A., Goldman N. Stine J. R. High Nitrogen Energetic Materials derived from Azotetrazolate, Journal of Energetic Materials, 1998, том 16, с. 119-127.
3. Ахапкина Л. Е., Постников П. А., Тант М. М., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Успехи в химии и химической технологии, том XXV, 2011, с. 54-58.
4. Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M. Venugopalan S., Gandhe B. R. Synthesis, characterization and thermolysis studies on tiazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials. Journal of Hazardous Materials, том 137(2), 2006, с. 672-680.
5. Sivabalan R., Talawar M. B., Senthilkumar N., Kavitha B., Asthana S. N. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants. Journal of Thermal Analysis and Calometry, том 78, 2004, с. 781-791.
6. Hammerl A., Hiskey M. A., Holl G., Klapotke T. M., Polborn K., Stierstorfer J., Weigand J. J. Azidoformamidium and Guanidinium 5,5'-Azotetrazolate Salts. Chem. Mater., том 17, 2005, с. 3784-3793.
7. Hammerl A., Klapotke T. M., Noth H., Warchhold M. $[\text{N}_2\text{H}_5]^+[\text{N}_4\text{C-N=N-CN}_4]^{2-}$: A New High-Nitrogen High-Energetic Material, Inorg. Chem., том 40, 2001, с. 3570-3575.
8. Левшенкова Л. Е., Синдицкий В. П., Левшенков А. И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5'-азотетразола. Успехи в химии и химической технологии, том XXVII, 2013, с. 131-136.
9. Левшенкова Л. Е., Аунг В.Х., Мурылев Н. А., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Распад ониевых солей 5,5'-азотетразола в жидкой фазе. Успехи в химии и химической технологии, том XXIX, 2015, с. 53-55.
10. Левшенкова Л. Е., Левшенков А. И. Синтез и свойства солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Вестник Бурятского государственного университета, том 3, 2015, с. 31-34.
11. Han Y. H., Yang Y.Z., Du Z. M., Li Z. M., Yao Q., Wang Y. H., Hu Z.Y. The formulation Design and Performance Test of Gas Generators Based on Guanidinium Azotetrazolate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, том 42, 2016, с. 276-282.
12. Левшенков А. И., Левшенкова Л. Е. Горение смесей ониевых солей 5,5'-азотетразола с окислителями. Химическая физика и мезоскопия, том 17, 2015, с. 331-338.
13. Tappan B. C., Ali A.N., Son S. F., Brill T. B. Decomposition and Ignition of the High-Nitrogen Compound Triaminoguanidinium Azotetrazolate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, том 31, 2006, с. 163-167.
14. А.А. Петрейкин, Д.С. Антипов, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Разработка методики определения минимальных инициирующих зарядов для низкоплотных зарядов бризантных ВВ. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 37-38.
15. Д.С. Антипов, А.А. Петрейкин, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Детонационная способность простых аммоналов в зарядах малых диаметров. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 8-9.

УДК 662.311.11

Ли Хунг, Нгуен Зюи Туан, Денисюк А.П.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ГОРЕНИЯ ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ, НАТРИЯ И БАРИЯ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Нгуен Зюи Туан, аспирант 1-ого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; email: forget_mta@mail.ru;

Ли Хунг, студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Определена экспериментальная температура горения систем на основе пластифицированной фенолформальдегидной смолы и нитратов калия, натрия и бария при атмосферном давлении. Показано, что она близка к расчетной, то есть достигается полнота горения.

Ключевые слова: температура горения, системы на основе нитратов калия, натрия и бария, коэффициент избытка окислителя α .

DETERMINATION OF EXPERIMENTAL TEMPERATURE OF SYSTEMS ON THE BASIS OF NITRATES OF POTASSIUM, SODIUM AND BARIUM AT ATMOSPHERIC PRESSURE

Nguyen Duy Tuan, Ly Hung, Denisyuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The combustion temperature of systems based on plasticized phenol-formaldehyde resin and potassium, sodium and barium nitrates at atmospheric pressure was determined. It is shown that complete combustion is observed for all the samples studied.

Keywords: combustion temperature, systems on the basis of nitrates potassium, sodium, barium, oxidizer excess ratio α .

В работе [1] изучены закономерности горения энергонасыщенных систем на основе нитратов калия и натрия с различной расчётной температурой горения в широком давлении от 0,1 МПа до 18 МПа. Однако совершенно не ясно, будет ли экспериментальная температура горения равна расчётной, особенно при атмосферном давлении, при котором происходит горение многих составов. Например, полнота горения нитроэфиров, пироксилиновых и баллиститных порохов без катализаторов достигается при давлении около 4-5 МПа, а при атмосферном давлении экспериментальная температура их горения на 1000-1500 К ниже расчётной.

В работе [2, 3] показано, что экспериментальная температура горения пожаротушающих топлив на основе нитрата калия и фенолформальдегидной смолы, пластифицированной смесью триэтиленгликоля и диоктилсебацата, близка к расчётной. Экспериментальные данные по температуре горения систем на основе других нитратов в литературе отсутствуют. Но совершенно очевидно, что если они используются при атмосферном давлении их горение должно быть устойчивым с полным выделением тепла и образованием

соответствующего состава продуктов горения. Поэтому определение экспериментальной температуры горения для систем на основе нитратов различных металлов являются необходимой для решения задач при разработке составов.

Объектами исследования явились составы на основе фенолформальдегидной смолы, пластифицированной дибутилфталатом, и нитратов калия, натрия и бария, а также составы, содержащие металлические горючее – алюминий АСД – 6 (средний размер 4 мкм), который вводили в составы сверх 100%, т.е за счет пропорционального уменьшения всех компонентов. Все образцы содержали примерно одинаковое массовое количество окислителя (таблица 1).

Скорость горения образцов определяли на цилиндрических шашках диаметром ~7 мм, высотой $h = 20-30$ мм. Заряды бронировались по боковой поверхности для того, чтобы обеспечить их горение параллельными слоями в осевом направлении. Для определения времени горения использовали высокоскоростную камеру CASIO Exilim EX-F1. Измерение температуры горения образцов проводили с помощью П-образных вольфрам-рениевых термопар толщиной 50 мкм на зарядах бронированных в трубке из плексигласа. Для

размещения термопары в образце готовили два полузаряда специальной формы, на площадку одного из них помещали спай термопары, затем полузаряды плотно соединялись путем их подпрессовки при температуре 75-80°C. Изготовленная шашка с термопарой помещалась в прибор постоянного давления и сжигалась в атмосфере азота для исключения взаимодействия продуктов с кислородом воздуха. Типичные осциллограммы «температура - время горения» для образцов на основе нитрата калия, натрия и бария представлены на рисунке 1. Максимальную экспериментальную температуру горения определяли на участке с постоянной её значением. Отметим, что на осциллограммах наблюдаются

пульсации температуры, вероятно, это связано с налипанием на спай термопары конденсированных продуктов горения.

Термодинамические расчёты, проведенные по программе Real Win, показали, что образцы с нитратом калия и натрия имеют одинаковое значение $\alpha = 0,72$, а для образца с нитратом бария оно значительно меньше (0,57), и при атмосферном давлении температура горения для этих образцов 1615 К, 1585 К и 1485 К соответственно. При введении в эти составы алюминия значение α сильно снижается, а температура горения значительно увеличивается на 547, 463 и 763 К соответственно.

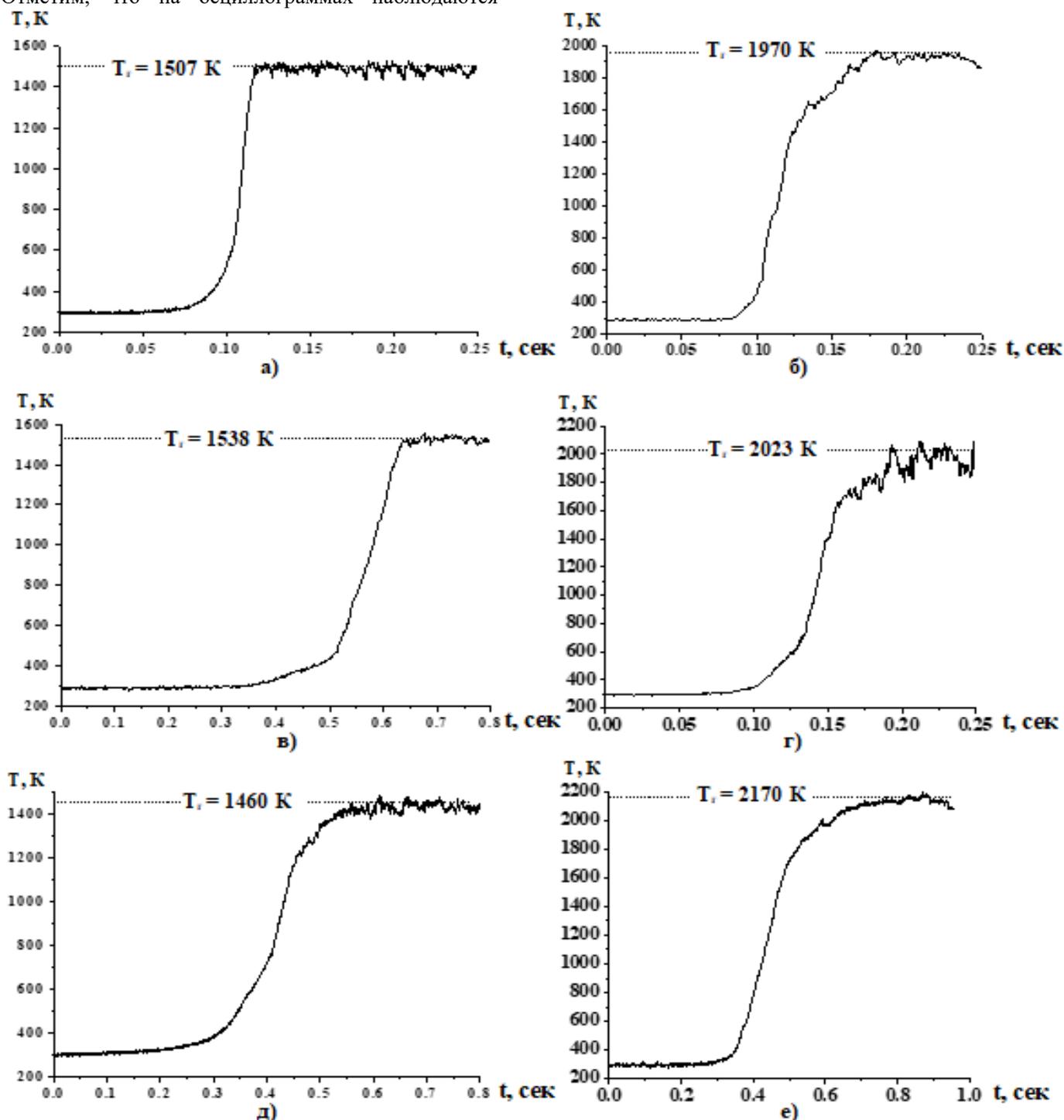


Рис.1. Экспериментальная температура горения образцов на основе нитрата калия без металла (а), с металла (б), нитрата бария без металла (в), с металлом (г), и нитрата бария без металла (д) и с металлом при атмосферном давлении (е)

При атмосферном давлении образец на основе нитрата калия имеет наибольшую скорость горения (5,2 мм/с), а образцы с нитратом натрия и бария горят с гораздо низкой скоростью (1,5 и 1,1 мм/с). С введением алюминия скорость горения образца с нитратом калия незначительно увеличилась (до 5,8 мм/с), а скорость горения образцов с нитратом бария и натрия увеличилась в ~ 2 раза.

Экспериментальная температура горения для образцов без алюминия на основе нитратов калия и натрия практически не отличается от расчетной температуры. Для образцов с металлом экспериментальная температура горения несколько ниже расчетной: для образцов с нитратом калия и с нитратом натрия на ~ 100 К, а для образца на основе нитрата бария на 58 К (таблица 1). Возможно, это связано с небольшой теплопотерей за счет излучения спая термопары.

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные температуры горения образцов на основе нитратов калия, натрия и бария при атмосферном давлении

Количество нитрата	Количество металла, %	α	Скорость горения, мм/с	$T_{\text{расч.}}, \text{ К}$	Количество опытов	$T_{\text{эксп.}}, \text{ К}$	$\Delta T_{\text{ср.}}, \text{ К}$
78,5% KNO_3	-	0,72	5,2	1516	6	1510^{+5}_{-15}	-6
68,3% KNO_3	13 % АСД-6	0,58	5,8	2063	5	1963^{+17}_{-63}	-100
75,5% NaNO_3	-	0,72	1,5	1585	6	1574^{+6}_{-20}	-11
65,7% NaNO_3	13 % АСД-6	0,60	3,3	2048	6	1950^{+50}_{-25}	-98
78% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	-	0,57	1,1	1485	5	1440^{+20}_{-15}	-45
67,8% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	13 % АСД-6	0,46	2,1	2248	5	2190^{+40}_{-18}	-58

Таким образом, для образцов на основе нитратов калия, натрия и бария экспериментальная температура горения при атмосферном давлении практически совпадает с расчетной, то есть достигается полнота горения.

Список литературы

1. Nguyen Duy Tuan, Vladimir A.Sizov, Anatoly P. Denisyuk. Combustion regularities of propellant on the basis of nitrates of various metals // Proceedings of the 21st Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Ntrem — Pardubice, Czech Republic — 2018 — P. 1112-1116.
2. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Нгуен Дык Лонг. Механизм горения пожаротушающих топлив на основе нитрата калия // ДАН. — 2007. — том 414, № 1. — С. 63-66.
3. Жуков Б.П., Денисюк А.П., Русин Д.Л., Шепелев Ю.Г. «Горение пожаротушающих порохов на основе нитрата калия» // ДАН. — 2002. — Т. 382, №4. — С. 492-496.
4. Русин Д.Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 222 с.

УДК 662.2-31/38; 543.544.43 ; 543.51

Никитина Ю.В., Юдин Н.В.

ОРГАНОСИЛОКСАНЫ КАК МАРКИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Никитина Юлия Владимировна, обучающаяся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: nikitinayulia1616@gmail.com

Юдин Николай Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: yudin@rctu.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Исследован ряд органосилоксанов в качестве скрытых меток для маркировки взрывчатых веществ, установлен предел их обнаружения методом хромато-масс-спектрометрии в режимах полного сканирования, мониторинга выбранных ионов и мониторинга заданных реакций. Проведено определение перспективных маркеров в матрице взрывчатого вещества и в продуктах взрыва. Показано, что маркирующие органосилоксаны могут быть надежно обнаружены в продуктах взрыва заряда из флегматизированного октогена.

Ключевые слова: органосилоксаны, маркировка взрывчатых веществ, обнаружение следовых количеств, хроматографические методы анализа.

Nikitina, Yu.V., Yudin N.V.

ORGANOSILOXANES AS MARKER ADDITIVES FOR EXPLOSIVES

Russian University of chemical technology. D. I. Mendeleev, Moscow, Russia

A number of organosiloxanes have been studied as hidden labels for the marking of explosives. The limit of their detection by chromatography-mass spectrometry in full scanning (TIC), monitoring of selected ions (SIM) and monitoring of specified reactions (SRM) modes has been established. The determination of perspective markers have been carried in the matrix of explosive and in explosion products. The prospective labels in the explosive and in the products of the explosion of HMX were detected.

Keywords: organosiloxanes, marking additive to the explosive, detection of trace amounts, chromatographic methods of analysis

В связи с участвовавшими случаями терактов в России и за рубежом возник вопрос о необходимости маркировки взрывчатых веществ (ВВ). Так, Советом Евразийской Экономической Комиссии было вынесено решение от 20 июля 2012 г. N 57 от 20.07.2012 N 57 "О принятии технического регламента Таможенного союза "О безопасности взрывчатых веществ и изделий на их основе", где в статье 4 установлен регламент маркировки ВВ. Данная процедура позволит выявить наименование изделия, предприятие-изготовитель, классификационный номер, гарантийный срок хранения и др.

На данный момент уже исследован ряд способов маркировки разного типа ВВ. Например, в патенте [1] для маркировки ВВ предложены органосилоксаны с последующим определением методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС), в патенте [2] для маркировки пластичных и эластичных ВВ использован ряд производных ферроцена с последующим обнаружением его в газовой фазе. В патенте [3] изложен способ маркировки промышленных и боевых ВВ с помощью вещества, содержащего фрагмент с нелинейной вольтамперной характеристикой, в [4] в качестве маркеров предполагается использование

флуоресцентных красителей. Также исследован способ скрытой маркировки промышленных взрывчатых веществ с использованием химического штрихкода [5].

В ходе данной работы изучен способ маркировки ВВ с помощью химических веществ – органосилоксанов. Данные химические метки обладают рядом достоинств: возможно синтезировать широкий ряд маркирующих соединений, имеют низкий природный фон, не токсичны, хорошо определяются методом ХМС, совместимы с ВВ.

Производные силоксанов широко применяются в разных областях промышленности. Наиболее часто используются метил- и этил-силоксаны, кроме них находят применение фенил-силоксаны, силоксаны с ненасыщенными углеводородными радикалами, фторсодержащие соединения и многие другие. Известны также вещества со смешанными функциями. В данной работе в качестве маркирующих веществ было использовано 5 органосилоксанов – D5, D6, E3, E4 и МАМ.

Исходя из целей исследования было выделено несколько задач и этапов работы: определить предел обнаружения ряда производных силоксанов с различными заместителями «до» и «после» взрыва

методом газовой хроматографии в тандеме с масс-спектрометрией в трех режимах: TIC (полного ионного тока), SIM (селективного ионного мониторинга) и SRM (мониторинга заданных реакций), разработать методику введения меток в матрицы взрывчатых веществ и методику подготовки проб, выделения и обнаружения органосилоксанов после взрыва ВВ.

Анализ проводили на газовом двухканальном хроматографе TRACE 1310 GX с квадрупольными масс-спектрометрами ISQ LT в режиме TIC и SIM или TSQ 8000 режимах TIC, SIM и SRM. Температура испарителя 250°C, режим с делением потока 1:5, объем пробы 1 мкл, газ-носитель – гелий, расход 1,2 мл/мин, хроматографическая колонка - DB-5MS, 30 м · 0,25 мм, температурный режим термостата – программированный от 80 до 280°C, 10 °C/мин. Данный режим при анализе использованной нами смеси органосилоксанов обеспечивает хорошее разделение компонентов (рис. 1).

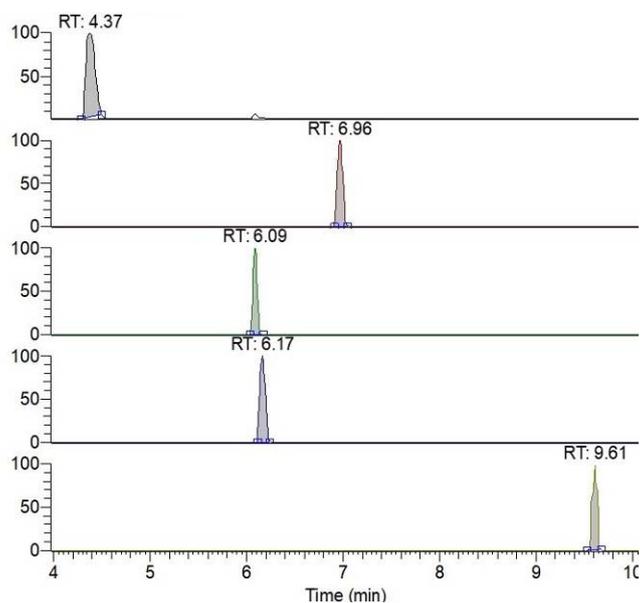


Рис.1. Хроматограмма смеси органосилоксанов экстрагированных из образца флегматизатора в режиме SRM. Времена удерживания (RT) веществ: D5 – 4,37 мин, МАМ – 6,09 мин, D6 – 6,17 мин, E3 – 6,96 мин, E4 – 9,60 мин.

Для оценки предела обнаружения были использованы растворы указанных соединений, обеспечивающие ввод в прибор пробы массой от 10^{-8} до 10^{-15} г аналита. Его оценивали по отношению сигнал/шум и по сохранению линейности калибровочной зависимости. По результатам исследования предел обнаружения по полным спектрам (TIC) составил около 10^{-10} г вещества. При массе пробы на уровне 10^{-11} г полезный сигнал полностью маскируется колоночным фоном, в основном состоящим из метилсилоксанов, что существенно ухудшает чувствительность при обнаружении соединений D5 и D6.

В режиме SIM предел обнаружения снизился на порядок и для веществ E3, E4 и МАМ составил 10^{-11} г. Использование SRM позволило снизить

минимальное количество определяемого вещества до 10^{-14} г. При дальнейшем уменьшении пробы на хроматограмме наблюдаются достаточно интенсивные пики органосилоксанов, однако начинаются существенные отклонения калибровочной зависимости от линейности, что связано с эффектом «памяти» хроматографической системы. Таким образом, в оптимальных условиях возможно обнаружение органосилоксанов не менее чем на фемтограммовом уровне, что соответствует концентрации вещества до 1 г в 100000 тоннах.

Для оценки влияния распространенных веществ, которые могут загрязнять пробу следов взрыва, были использованы смеси органосилоксанов с нефтепродуктами (дизельное топливо «летнее» и минеральное масло). Мешающие вещества вводили в количестве, превышающем содержание маркирующих соединений в 1000 раз. Анализ показал, что при использовании режимов SIM и SRM нефтепродукты не влияют на определение органосилоксанов.

Для определения возможности обнаружения использованных нами меток в составе ВВ были изготовлены тестовые образцы. Метки с концентрацией около 50 ppm необходимо было ввести в расплав ТНТ, в сплав ТНТ/ТЭН – 50/50 и флегматизированные октоген и гексоген. Для данного ряда ВВ нами разработана методика введения в них меток и флегматизатора: в расплав флегматизатора было добавлено необходимое количество меток – органосилоксанов, после чего он был соединен с суспензией ВВ в воде при постоянном перемешивании и температуре 80°C. Спустя 2 минуты полученная смесь была постепенно охлаждена до комнатной температуры. Количество флегматизатора составило 5% от массы ВВ. Для подготовки проб к хроматографическому анализу из полученных образцов проводили экстракцию маркирующих веществ смесью гексана и изопропанола при температуре 50°C. ХМС анализ показал, что при введении меток в расплавы ТНТ и ТНТ/ТЭН их концентрация близка к ожидаемой. Во флегматизированном гексогене и октогене концентрация соединений D5, D6 и МАМ снизилась приблизительно в 2-6 раз по сравнению с исходной во флегматизаторе, что, вероятно, связано с их высокой летучестью и потерями при подготовке образцов. Концентрация наименее летучего E4 после всех этапов введения и подготовки проб изменилась незначительно.

Для определения возможности обнаружения маркеров после взрыва был выбран заряд, изготовленный из флегматизированного октогена, который обладает наиболее высокими детонационными характеристиками из использованных в работе ВВ, что предполагает сложные условия для сохранения меток. Он был взорван в стальной бомбе в атмосфере воздуха. Детонация заряда флегматизированного октогена массой 0,8 г в бумажной оболочке при иницировании азидом свинца прошла не полностью. В остатке было обнаружено

значительное количество маркирующих добавок, октоген и флегматизатор. При добавлении промежуточного заряда ТЭНа массой 0,4 г детонация маркированного заряда (0,4 г) прошла успешно, о чем свидетельствовало высокое газовыделение после взрыва и отсутствие конденсированного остатка. Остатки оболочки были собраны и объединены со смывами с внутренней поверхности бомбы и после необходимой подготовки проанализированы методом ХМС. В режиме SRM обнаружены все введенные маркирующие добавки, хроматограмма представлена на рис. 2. Их количество во введенной в прибор пробе составило 10^{-11} – 10^{-12} г, что соответствует сохранению после взрыва 0,01 – 0,1% маркеров от исходного содержания в заряде ВВ.

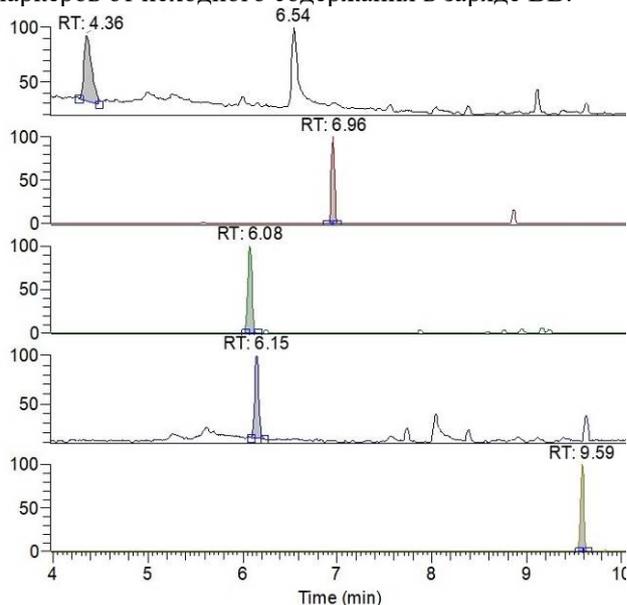


Рис.2. Хроматограмма органосилоксанов в продуктах взрыва в режиме SRM. Времена удерживания веществ: D5 – 4,57 мин, МАМ – 6,08 мин, D6 – 6,15 мин, E3 – 6,96 мин, E4 – 9,59 мин.

Кроме маркирующих соединений в пробе были обнаружены компоненты флегматизатора – парафины и краситель (жировой оранжевый), что подтверждает возможность одновременного считывания маркировки и идентификации ВВ стандартным методом по содержащимся в нем компонентам.

Заключение

Методом ХМС определен предел обнаружения ряда перспективных органосилоксанов в режимах ТИС, SIM, SRM, который составил до 10^{-14} г. Разработан способ введения маркирующих органосилоксанов в флегматизированные ВВ. Показана возможность считывания кода, введенного в маркируемое ВВ, как до, так и после его взрыва, при концентрации маркирующих органосилоксанов на уровне 10-100 г на тонну ВВ. Показано, что компоненты ВВ – оксизин и церизин, а также нефтепродукты (дизельное топливо «летнее» и минеральное масло) не мешают определению маркирующих веществ.

Авторы выражают благодарность АО "Спецхимпром" за предоставленные образцы органосилоксанов.

Список литературы

1. Патент РФ №2609224, 06.06.2012.
2. Патент РФ № 2134253, 10.08.1999.
3. Патент РФ № 2179961, 27.02.2002.
4. Патент РФ №2607665, 16.11.2015.
5. Насибулин А.Г., Гольдт А.Е., Оверченко М.Н. Способ скрытой маркировки промышленных взрывчатых веществ с использованием химического штрихкода// Безопасность труда в промышленности — 2017— № 12. — С. 35-40

УДК 662.426

Новак А.М., Ильичева Н.Н., Пчелинцев К.А.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ НА МОДУЛЬ УПРУГОСТИ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

Новак Ангелина Андреевна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;

Ильичева Наталья Николаевна, вед. инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета, e-mail: gorelkin2004@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

Пчелинцев Константин Александрович, ведущий инженер-технолог;

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

140090, Дзержинск, Московская область, ул.Академика Жукова, 42, Россия

С помощью термомеханического метода исследовано влияние химического строения полиэфируретановых каучуков на модуль упругости и плотность вулканизационной сетки пластифицированных композиций. Показано, что плотность сетки и модуль упругости пластифицированного вулканизата зависят от химического строения каучука, т.е. от вида диизоцианата и полиэфира, используемых при синтезе полиэфируретана.

Ключевые слова: молекулярное строение полиуретанового каучука, пластифицированный вулканизат полиэфируретанового каучука, модуль упругости, плотность сетки.

INFLUENCE OF CHEMICAL STRUCTURE OF POLYURETHANE ELASTOMERS ON GLASS TRANSITION TEMPERATURE

Novak A.M., Ilicheva N.N., Pchelincev K.A.*

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*FCDT "Souz", Moscow region, Dzerzhinck, st. Akademik Zhukov, 42, Russia

The influence of the chemical structure of polyurethane rubbers on the Young's modulus and the density of the cross-link of plasticized compositions by the thermomechanical method is investigated. It is shown that the cross-links density and modulus of elasticity of plasticized elastomer depend on the chemical structure of the polyurethane, i.e. from diisocyanates and polyester or mix of polyester and polyether used in the synthesis.

Key words: molecular structure of polyurethane, plasticized polyurethane, modulus of elasticity, cross-links density.

Изучено влияние химического строения полиэфируретановых эластомеров (ПУ) на модуль упругости и плотность сетки пластифицированных вулканизатов. В качестве полимерной основы были использованы полиэфируретановые каучуки, синтезированные из сложных олигоэфирдиолов на основе полиэтилен-бутиленгликоль-адипината (ПБ-БА-2000, ОМА-2150 и ПБ-БА-3500 с молекулярной массой 2000, 2150 и 3500 г/моль, соответственно), а также из смеси простого (Лапрол-400) и сложного (ПББА-2000) полиэфиров, взятых в эквимолекулярном соотношении. При синтезе ПУ были использованы толуилендиизоцианат (ТДИ), представляющий собой смесь изомеров 2,4-

диизоцианат-1-метилбензола и 2,6-диизоцианат-1-бензола в соотношении 80/20), 2,2,4-триметилгександиизцианат-1,6 (ТМДИ) и дициклогексилметан-4,4'-диизоцианат (H_{12} MDI) и изофорондиизоцианат (IPDI). Для удлинения цепи применяли бутен-2-диол-1,4. Предварительно все каучуки пластифицировали в соотношении полимер : пластификатор, равным 17:83 смесью динитратов диэтиленгликоля и триэтиленгликоля. Отверждение пластифицированного каучука проводили по двойным связям с использованием нитрилоксида. Характеристики каучуков, используемых для получения вулканизатов, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики полиэфируретановых каучуков

Образец	Компоненты, используемые при синтезе каучука		Содержание, % масс.	
	Полиэфир	Изоцианат	Уретановые гр.	Двойные связи
ПУ-1	ПББА-2000	ТДИ	7,93	0,64
ПУ-2		ТМДИ	8,642	0,951
ПУ-3		H ₁₂ MDI	8,324	0,915
ПУ-4		ТДИ	8,838	0,977
ПУ-5		IPDI	8,549	0,943
ПУ-6	ОМА-2150	ТМДИ	10,300	1,400
ПУ-7	ПББА-2000 / Лапрол-400	ТДИ	13,5	1,500
ПУ-8	ПББА-3500		5,1	0,5

Измерение модуля упругости проводили методом одноосного сжатия с помощью термомеханического анализатора ТМА-840 “Mettler-Toledo” в динамическом режиме приложения нагрузки с частотой 0.2 Гц при скорости нагревания 2 град/мин. Максимальное напряжение было равно $4,25 \cdot 10^3$, минимальное – $3,96 \cdot 10^3$ Па. Толщина образца была ~ 3,5 мм. При проведении эксперимента использовали датчик с плоским наконечником диаметром 3 мм. Модуль упругости, действительный модуль и модуль потерь рассчитывали с помощью программного обеспечения STAR^e. Плотность вулканизационной сетки (N , моль/м³) и молекулярную массу отрезка цепи между узлами сетки (M_c , г/моль) рассчитывали по следующим формулам:

$$N = E' / 3RT\phi^{1/3}, \quad M_c = \rho / N,$$

где N – плотность вулканизационной сетки пластифицированного образца, E' – действительная часть модуля упругости, R – газовая постоянная, T – температура, ϕ – объемная доля полимера в пластифицированном образце, M_c – молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки, ρ – плотность полимера. Температуру стеклования вулканизатов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC-822 “Mettler-Toledo” при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере азота.

Зависимости модуля упругости от температуры пластифицированных вулканизатов на основе полиэфируретановых каучуков различного строения приведены на рисунке 1.

Предельно высокое содержание в вулканизатах пластификатора приводит к тому, что модуль упругости практически не зависит от температуры в диапазоне от 25 до 100°C. Постоянство модуля упругости или даже его небольшой рост с увеличением температуры свидетельствует о том, что состоянии образцов близко к равновесному. Большое содержание в вулканизатах

пластификатора приводит также к существенному снижению доли водородных связей в полимере. Для полиуретановых каучуков характерно наличие большого количества лабильных водородных связей, образующихся между уретановыми и карбонильными группами сложноэфирной связи и кислородом простой эфирной связи, а также между самими уретановыми группами [1]. Величина модуля упругости пластифицированных композиций различается более чем в три раза в зависимости от молекулярного строения полиуретанового каучука.

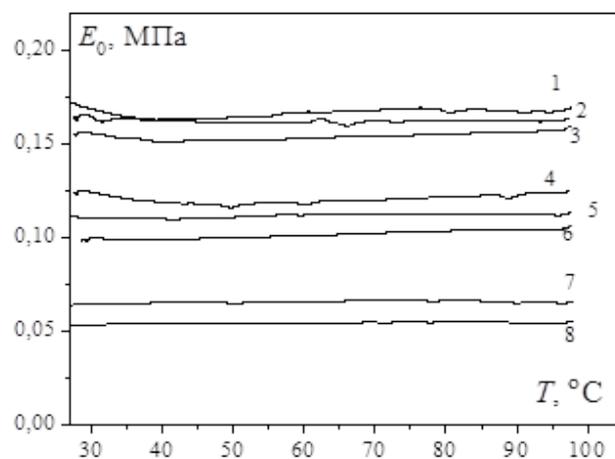


Рисунок 2. Зависимость модуля упругости от температуры пластифицированных вулканизатов на основе полиэфируретановых каучуков различного строения:
1 – ПУ-3; 2 – ПУ-2; 3 – ПУ-4; 4 – ПУ-5; 5 – ПУ-1; 6 – ПУ-6;
7 – ПУ-7; 8 – ПУ-8.

В таблице 2 приведены значения температуры стеклования (T_g), модуля упругости (E_0), модуля потерь (E''), который характеризует диссипацию энергии при деформировании, плотности вулканизационной сетки (N) и средней молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки (M_c) в пластифицированных вулканизатах.

Таблица 2. Структурно-механические характеристики пластифицированных вулканизатов

Образец вулканизата	Полимерная основа	Характеристики стеклования		Механические характеристики		Структурные параметры	
		$T_g, ^\circ\text{C}$	$\Delta C_p, \text{Дж/г}\cdot\text{К}$	$E_0, \text{МПа}$	$E'', \text{МПа}$	$N \text{ моль/м}^3$	$M_c, \text{г/моль}$
В-1	ПУ-1	-77	0,98	0,111	0,027	40	30000
В-2	ПУ-2	-76	1,07	0,168	0,038	59	20000
В-3	ПУ-3	-77	1,10	0,164	0,042	61	19000
В-4	ПУ-4	-77	1,08	0,156	0,043	56	21000
В-5	ПУ-5	-77	1,14	0,124	0,028	45	26000
В-6	ПУ-6	-77	0,93	0,100	0,028	35	34000
В-7	ПУ-7	-76	0,91	0,065	0,021	23	52000
В-8	ПУ-8	-76	0,97	0,054	0,014	19	61000

Температура стеклования пластифицированного вулканизата не зависит от строения каучука. Все исследованные вулканизаты при температуре выше -76°C находятся в высокоэластическом состоянии. Плотность вулканизационной сетки при одинаковом количестве отвердителя в составе зависит от строения полиуретанового каучука. Например, плотность сетки вулканизатов на основе ПУ-2 и ПУ-5, у которых практически одинаковое содержание уретановых групп и двойных связей, отличаются в 1,3 раза. В работе [2] на примере пластифицированных нитроэфиром полиуретанов показано влияние диизоцианатов на механические свойства отвержденных вулканизатов. Кроме диизоцианатов на плотность вулканизационной сетки оказывает влияние строение и молекулярная масса полиэфира, используемого при синтезе ПУ каучуков. Например, плотность сетки вулканизата

ПУ-7 на основе смеси простого и сложного полиэфиров, существенно меньше плотности сетки вулканизата ПУ-4, несмотря на большее содержание уретановых групп и двойных связей.

Авторы статьи выражают благодарность Федораку Е.В. за предоставленные образцы полиуретановых каучуков.

Список литературы

1. Cristina Prisacariu. Polyurethane Elastomers from Morphology to Mechanical Aspects. – Wien: Springer-Verlag, 2011. – 255p.
2. Debdas Bhowmik, Vaibhav S. Sadavarte, Shrikant M. Pande, Bhim S. Saraswat. An Energetic Binder for Formulation of Advanced Solid Rocket Propellants.//Central European Journal of Energetic. –2015. – V. 12. № 1. – P. 145- 158.

УДК 544.421.42:536.755

Пантелеев О.А., Лазарев И.В., Ефременко Д.В., Левшенков А.И.

ДЕТОНАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СМЕСЕЙ СОЛЕЙ 5,5'-АЗОТЕТРАЗОЛА С ОКИСЛИТЕЛЯМИ

Лазарев Илья Владимирович, студент 6 курса инженерного химико-технологического факультета;
Ефременко Дарья Вячеславовна, студентка 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Пантелеев Олег Александрович, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;
Левшенков Антон Игоревич, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота
 antlew@ Rambler.ru.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Высокоэнергетические соли 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями являются перспективными компонентами для широкого круга энергонасыщенных материалов, в состав которых, как правило, входит окислитель. Данная работа посвящена исследованию взрывчатых свойств смесей солей 5,5'-азотетразола с окислителями. Проведены исследования детонационной способности в зарядах малых диаметров. Определены минимальные инициирующие заряды гексаметилен трипероксиддиамина по солям 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями, проведена оценка критических диаметров детонации.

Ключевые слова: соли 5,5'-азотетразола; смеси с окислителями; детонация; минимальный инициирующий заряд; критический диаметр детонации; гексаметилен трипероксиддиамин.

CAPACITY DETONATION OF SALT MIXTURES OF 5,5'-AZOTETRAZOLE WITH OXIDIZERS

Lazarev I.V., Efremenko D.V., Panteleev O.A., Levshenkov A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

High-energy salts of 5,5' - azotetrazole with nitrogenous bases are promising components for a wide range of energy-enhanced materials. This work is devoted to the study of their explosive properties. Conducted study of capacity detonation ability in charges of small diameter to determine the minimum initiating charges of hexamethylene triperoxide diamine the salts of 5,5'-azotetrazole with the nitrogenous bases, the estimation of the critical diameter of detonation.

Keywords: salt of 5,5'-azotetrazole; mixtures with oxidizers; detonation, minimum initiation charge; the critical diameter of detonation; hexamethylene triperoxide diamine.

Соли азотетразола (AzT) известны с конца XIX века [1], В последние годы в ряде стран ведется синтез и исследование солей AzT с азотистыми основаниями, которые представляют интерес как перспективные бескислородные высокоэнтальпийные малочувствительные компоненты энергонасыщенных композиций: взрывчатых газогенерирующих композиций для подушек безопасности, порохов и твердых ракетных топлив.

Соли AzT [2-13] обладают высокой энтальпией образования, приемлемой термостойкостью, низкой температурой горения и высокой скоростью горения. Максимальная температура пламени (T_f) при горении солей AzT [3] ниже расчетной, составляющей 1000-1700°C (термодинамически равновесной, с образованием главным образом азота, водорода и углерода) на 400-600°C. Горение происходит за счет процессов, идущих в конденсированной фазе [8]. Расчеты [3] и анализ газовой фазы [13] показали, что такое понижение температуры связано с образованием лабильных эндотермических соединений, содержащих нитрильную группу – цианистого водорода HCN и цианамида H_2NCN , на фоне образования лабильного экзотермического продукта – аммиака NH_3 .

Поскольку горение солей AzT происходит с выделением лабильных токсичных продуктов, логично предположить их применение в смесях с окислителями. Анализ литературных данных показывает, что для различных целей предлагаются системы, содержащие соли AzT и окислители. Смесь гуанидиновой соли AzT и $KClO_4$ рассматривается как пожаротушащая композиция для замены френовых огнетушителей [6]. Смеси гуанидиновой, аминогуанидиновой и триаминогуанидиновой солей AzT с нитратом аммония [11] и оксидом меди (II) [14] предложены их как компоненты газогенерирующих составов для автомобильных подушек безопасности с целью замены применяющегося в настоящее время токсичного азиды натрия. Определены параметры горения стехиометрических смесей гуанидиновой и триаминогуанидиновой солей AzT с окислителями [12], (Таблица 1).

Для композиций гуанидиновой и аминогуанидиновой солей AzT с окислителем CuO приготовленных в стехиометрическом соотношении исследовалось их горение в модельном газогенераторе (скорость роста давления) [14]. Анализ газовой фазы, проведенный методом FT-IR, показал приемлемое содержание токсичных газов (HCN, NH_3 и NO_2) в продуктах горения смесей солей AzT с окислителем.

Таблица 1. Характеристики горения смесей гуанидиновой и триаминогуанидиновой солей азотетразола с различными окислителями [12].

Окислитель	U_{10} МПа, мм/с	Z_{10} МПа	T_{10} МПа, К	V_G , л/кг
Gu_2AzT				
$KClO_3$	77	3,1	2770	460
$KClO_4$	49	2,0	2890	520
KNO_3	34	1,4	2160	470
CuO	15	0,6	1360	280
NH_4NO_3	12	0,5	2320	950
$BiONO_3$	7	0,3	2260	340
$(TAG)_2AzT$				
$KClO_3$	80	1,3	2940	490
$KClO_4$	63	1,0	3050	550
CuO	53	0,8	1600	300
KNO_3	25	0,4	2210	500
$BiONO_3$	23	0,4	2370	350
NH_4NO_3	20	0,3	2440	960
Bi_2O_3	8	0,1	1440	180

Таким образом, смеси солей AzT с окислителями являются перспективными энергонасыщенными композициями. Для применения таких смесей необходимо иметь данные об их безопасности – в частности, чувствительности к начальным и детонационным импульсам. Следует отметить, что данные по взрывчатым свойствам смесей солей AzT с окислителями в литературе отсутствуют. Целью данной работы является определение чувствительности солей AzT к детонационному импульсу. В качестве солей AzT были выбраны не содержащие кристаллизационной воды соли гуанидина и триаминогуанидина, в качестве окислителей – оксид меди, нитраты клия, аммония и висмута.

Для определения чувствительности солей AzT к детонационному импульсу нами был выбран метод определения минимального инициирующего заряда (МИЗ) инициирующего взрывчатого вещества для низкоплотных зарядов исследуемых соединений [15]. В качестве инициирующего взрывчатого вещества был выбран гексаметилентрипероксиддиамин (ГМТД). Это соединение во-первых, не содержит тяжёлых металлов и работа с ним является экологически безопасной, во-вторых, для него есть данные по определению МИЗ для тротила и простых аммоналов [15,16].

Опыты проводили в медных трубках с внутренним диаметром 6 мм. Давление прессования – 50 атм для солей AzT и 20 атм для ИВВ. Плотность зарядов солей AzT около 1 г/см³, плотность ИВВ около 0.8 г/см³. В случае отсутствия детонации от 300 мг ГМТД проводили эксперимент в медной

трубке увеличенного диаметра (с внутренним диаметром 8 мм) и навеской ГМТД 500-600 мг. Толщина стенок медных трубок 1 мм. Детонационный процесс фиксировали по фрагментообразованию медной оболочки заряда и следу на тонкой стальной пластине-свидетеле.

В таблице 2 представлен МИЗ ГМТД по исследованным солям AzT. Для сравнения МИЗ ГМТД по низкоплотному тротилу, полученный в работе [15], составляет 25±5 мг. Как видно из Таблицы 2, присутствие каждого окислителя по разному влияет на детонационную способность солей AzT: CuO выступает в качестве инертного разбавителя и лишает TAG₂AzT чувствительности к детонационному импульсу. Присутствие Bi(O)NO₃ повышает чувствительность к импульсу Gu₂AzT, однако насколько сильно это влияние по сравнению с чистым Gu₂AzT неизвестно, поскольку МИЗ по Gu₂AzT установить не удалось. Чувствительность к импульсу смеси TAG₂AzT + Bi(O)NO₃ понижается относительно чистой соли приблизительно в 4 раза. NH₄NO₃ влияет на соли AzT с точностью до наоборот: смесь с Gu₂AzT не детонирует в рамках эксперимента, в то время как смесь с TAG₂AzT имеет такую же чувствительность к импульсу, как чистый TAG₂AzT. Среди других окислителей KNO₃ оказывает наибольшее влияние на детонационную способность Gu₂AzT, МИЗ по этой смеси составляет пример 275 мг ГМТД, что как минимум в 2 раза меньше относительно чистой Gu₂AzT. Влияние KNO₃ на TAG₂AzT сравнимо с Bi(O)NO₃: чувствительность к импульсу понижается примерно в 4 раза относительно чистой соли.

Таблица 2. МИЗ ГМТД по смесям солей AzT с окислителями.

Окислитель	d, мкм (окислитель)	Массовая доля соли AzT, %	МИЗ (ГМТД), мг	
			Gu ₂ AzT	TAG ₂ AzT
CuO	30	≈ 21	>600	>600
Bi(O)NO ₃	30	≈ 22	550±50	135±15
NH ₄ NO ₃	100	≈ 21	>600	35±5
KNO ₃	10	≈ 34	275±25	125±25
Без окислителя	-	-	>600	35±5

В результате проведённых исследований определена чувствительность к детонационному импульсу стехиометрических смесей солей AzT с окислителями. Показано, что окислители – нитраты способны снижать МИЗ по гуанидиновой соли AzT и не влиять или повышать МИЗ по триаминогуанидиновой соли AzT. Смесей обеих солей с оксидом меди не детонируют в условиях эксперимента.

Список Литературы

1. Thiele J. Ueber Azo- und Hydrazoverbindungen des Tetrazols // Lieb. Ann., 1898, Vol.303, pp.57-78.
2. Hiskey M. A., Goldman N. Stine J. R. High Nitrogen Energetic Materials derived from Azotetrazolate, Journal of Energetic Materials, 1998, том 16, с. 119-127.
3. Ахапкина Л. Е., Постников П. А., Тант М. М., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Синтез и исследование солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Успехи в химии и химической технологии, том XXV, 2011, с. 54-58.
4. Sivabalan R., Anniyappan M., Pawar S. J., Talawar M. B., Gore G. M. Venugopalan S., Gandhe B. R. Synthesis, characterization and thermolysis studies on tiazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials. Journal of Hazardous Materials, том 137(2), 2006, с. 672-680.
5. Sivabalan R., Talawar M. B., Senthilkumar N., Kavitha B., Asthana S. N. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants. Journal of Thermal Analysis and Calometry, том 78, 2004, с. 781-791.
6. Fallis S., Reed R., McCormick J. L., Wilson K. A., Holland G. F. Advanced Propellant/ Additive Development for Fire Suppressing Gas Generators: Hybrid Systems. Proc. Halon Options Technical Working Conf., Albuquerque, NM, 2001, pp.364-372.
7. Hammerl A., Klapotke T. M., Noth H., Warchhold M. [N₂H₅]⁺₂[N₄C-N=N-CN₄]²⁻: A New High-Nitrogen High-Energetic Material, Inorg. Chem., том 40, 2001, с. 3570-3575.
8. Левшенкова Л. Е., Синдицкий В. П., Левшенков А.

И. Исследование термического распада гуанидиновой и аммониевой солей 5,5'-азотетразола. Успехи в химии и химической технологии, том XXVII, 2013, с. 131-136.

9. Левшенкова Л. Е., Аунг В.Х., Мурылев Н. А., Левшенков А. И., Синдицкий В. П. Распад ониевых солей 5,5'-азотетразола в жидкой фазе. Успехи в химии и химической технологии, том XXIX, 2015, с. 53-55.
10. Левшенкова Л. Е., Левшенков А. И. Синтез и свойства солей 5,5'-азотетразола с азотистыми основаниями. Вестник Бурятского государственного университета, том 3, 2015, с. 31-34.
11. Miyata Ya., Hasue K. Burning characteristics of aminoguanidinium 5,5'-azobis-1H-tetrazolate/ammonium nitrate mixture effects of particle size and composition ratio on burning rate, J. Energ. Materials, 2011, Vol.29(4), pp. 344-359.
12. Левшенков А. И., Левшенкова Л. Е. Горение смесей ониевых солей 5,5'-азотетразола с окислителями. Химическая физика и мезоскопия, том 17, 2015, с. 331-338.
13. Tappan B. C., Ali A.N., Son S. F., Brill T. B. Decomposition and Ignition of the High-Nitrogen Compound Triaminoguanidinium Azotetrazolate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, том 31, 2006, с. 163-167.
14. Abe M., Ogura T., Miyata Ya., Okamoto K., Date Sh., Kohga M., Hasue K. Evaluation of gas generating ability of some tetrazoles and copper (II) oxide mixtures through closed vessel test and theoretical calculation // Sci. Tech. Energetic Materials, Vol.69, No.6, pp.183-190, 2008.
15. А.А. Петрейкин, Д.С. Антипов, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Разработка методики определения минимальных инициирующих зарядов для низкоплотных зарядов бризантных ВВ. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 37-38.
16. Д.С. Антипов, А.А. Петрейкин, А.А. Кунаков, Л.Е. Левшенкова, А.И. Левшенков. Детонационная способность простых аммоналов в зарядах малых диаметров. Успехи в химии и химической технологии, том XXX, №8, 2016, с. 8-9.

УДК 662.352:662.311.11

Зар Ни Аунг, Денисюк А.П., Сизов В.А., Крутилин А.В.

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ НИЗКОКАЛОРИЙНОГО ПОРОХА

Зар Ни Аунг, аспирант I года кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Сизов Владимир Александрович, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений, e-mail: sizovlad@muctr.ru;

Крутилин Александр Владимирович, учебный мастер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Изучено влияние комбинированного катализатора на скорость горения и температуру горения низкокалорийного пороха при давлении 1-8 МПа. Показано, что для базового пороха экспериментальная температура горения при низком давлении ниже расчетной, а выше 4 МПа превышает расчетную температуру. Для пороха с катализаторами экспериментальная температура горения выше расчетной во всем изученном интервале давления. Можно полагать, что превышение экспериментальной температуры над $T_{расч}$ связано с в этой зоне сажистых частиц, которые образовались при распаде паров ДНТ и ДБФ и не успели эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O , выделившихся при горении НЦ и НГЦ.

Ключевые слова: баллиститный порошок, скорость горения, катализ горения, углеродные нанотрубки, температура горения.

CATALYST INFLUENCE ON THE EXPERIMENTAL COMBUSTION TEMPERATURE OF THE LOW-CALORIE PROPELLANT

Zaur Ni Aung, Denisjuk A.P., Sizov V.A., Krutilin A.V.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Influence of catalysts on the burning rate and combustion temperature of the low-calorie propellant at $p = 1-8$ MPa was studied. It was shown that for the base propellant experimental temperature is below calculated temperature at low pressures, and exceed the calculated temperature at pressure above 4 MPa. For the propellant with catalysts experimental temperature is higher than calculated in all pressure range It can be assumed that the excess of the experimental temperature over the calculated is associated with carbon particles in the zone, which formed during the decay of the vapors of DNT and DBP and did not have time to react endothermically with CO_2 and H_2O released during the combustion of NC and NG.

Keywords: double-base propellant, burning rate, combustion catalysis, carbon nanotubes, combustion temperature.

В [1] показано, что для низкокалорийных порохов эффективными катализаторами горения являются соли никеля, при этом их действие значительно (в 3-5 раз) увеличивается при вводе сажи. Промоутирующее действие сажи зависит от её свойств, в частности, от удельной поверхности. Сажа с одной стороны, способствует образованию на поверхности горения сажистого каркаса [2, 3], на котором происходит накопление частиц катализатора без их агломерации, с другой стороны [4] сажа может являться горючим компонентом, экзотермически реагируя с NO. В [4] показано, что роль сажи могут выполнить многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), влияние которых на эффективность действия катализаторов значительно больше, чем у сажи. Это обусловлено тем, что в случае МУНТ образуется развитый каркас, покрывающий почти всю (~ 90-95%) поверхность горения, а при использовании сажи лишь 30%. Комбинированные катализаторы более эффективны при низких давлениях, увеличивая скорость горения до 8-11 раз при давлении 1 МПа. В связи с этим

возникает вопрос о том, будет ли при этом полностью выделяться энергетика пороха, т.е. достигает ли экспериментальная температура горения термодинамического (расчетного) значения. Отметим, что для порохов без катализаторов и многих ВВ это происходит при достаточно высоком (~ 5 МПа) давлении. Данные по влиянию катализаторов на полноту горения порохов крайне ограничены. Очевидно, что исследования в этом плане представляют не только научный, но и практический интерес, поскольку в некоторых системах горение пороха должно происходить в диапазоне пониженного давления, например, в противораковых ракетах и различных газогенераторах.

Целью данной работы является изучение влияния катализатора - органической соли никеля, в сочетании с МУНТ на температуру горения модельного низкокалорийного пороха ($Q_{ж} = 2518$ кДж/кг) состава: 57% нитроцеллюлозы (12% N), 14% нитроглицерина, 18% динитротолуола, 6% дибутилфталата, 2%

централита и 1% индустриального масла. Катализаторы в количестве 3% и углеродные материалы в количестве 1,5% вводили в пороховую массу сверх 100%. В качестве углеродных материалов использовали сажу УМ-76 и МУНТ марки «Таунит-МД» производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Скорость горения порохов определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~ 15 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения ±2%. Эффективность действия катализаторов оценивали величиной $Z = U_k/U_0$, где U_k и U_0 - скорость горения образца пороха с катализатором и без него, соответственно.

В таблице 1 приведены данные по влиянию 1,5% МУНТ в индивидуальном виде и в сочетании с 3% ОСН на скорость горения модельного пороха. Z_2 и Z_8 – эффективность действия при давлении 2 и 8 МПа, соответственно.

Таблица 1 – Параметры горения низкокалорийного пороха с добавками

Добавка	v ($\Delta P = 1 - 8$ МПа)	Z_2	Z_8
Без добавок	0,83	-	-
3% ОСН	0,63	1,3	0,9
1,5% МУНТ	0,60	1,7	1,1
3% ОСН + 1,5% МУНТ	0,52	5,2	3,3

Катализатор в индивидуальном виде оказывает слабое влияние на скорость горения, увеличивая её при давлении 2 МПа в 1,3 раза, а при давлении 8 МПа не изменяет её. 1,5% МУНТ в индивидуальном виде оказывают несколько большее влияние на скорость горения, чем ОСН – $Z_2 = 1,7$. С ростом давления эффективность действия МУНТ падает, поэтому значение v в законе горения $u = Vr^v$ снижается от 0,83 до 0,60. Углеродные нанотрубки значительно повышают эффективность действия катализатора: при давлении 2 МПа величина Z достигает 5,2 и 3,3 при давлении 8 МПа. При этом v снижается от 0,83 до 0,52.

Для образца с комбинированным катализатором (3% ОСН + 1,5% МУНТ) и без него определена экспериментальная температура горения в диапазоне давления 1 – 8 МПа, за которую принимали максимальную температуру на установившемся участке в газовой зоне. Её измеряли по методике [6] с помощью двухжильных вольфрам-рениевых

термопар толщиной ~ 50 мкм. Толщина термопар не позволяет точно определить характеристики волны горения, но обеспечивает надежность при измерении температуры горения. Полученные осциллограммы $T(\tau)$ перестраивали в зависимость $T(x)$, где x – расстояние от поверхности горения. За температуру поверхности модельного пороха принимали значения, полученные термопарами толщиной 3-5 мкм [7], а для пороха с катализаторами температуру поверхности принимали на ~ 60-80 К выше [8]. Термодинамическую (расчётную) температуру горения (табл. 2) определяли по программе «REAL».

В качестве примера на рис.1 представлены температурные профили при давлении 2 МПа. Зависимость расчётной и экспериментальной температуры горения представлены в табл.2.

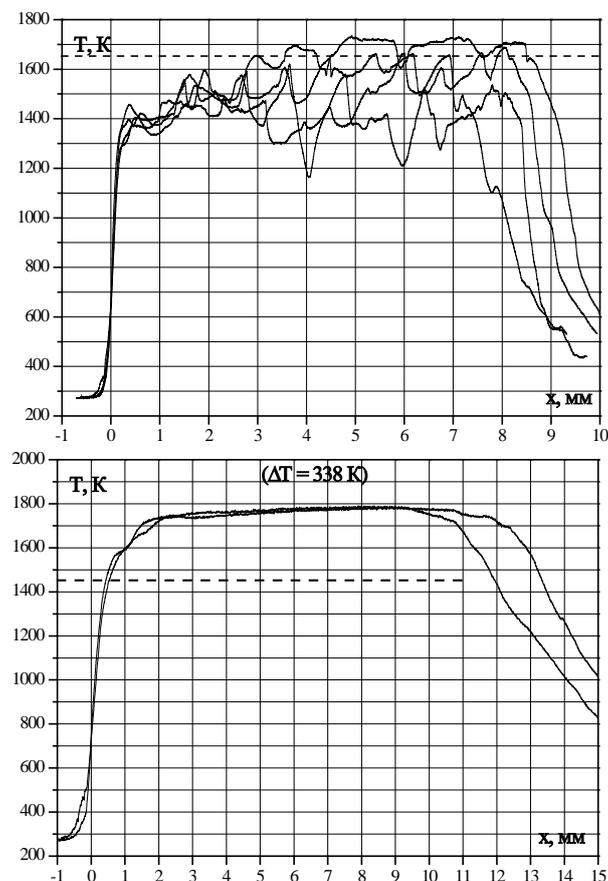


Рисунок 1 – Температурные профили в волне горения образцов низкокалорийного пороха с добавками при давлении 2 МПа: 1 – без добавок, 2 – 3% ОСН + 1,5% МУНТ ($Z = 5,2$).

Таблица 2 – Средние значения параметров волны горения образцов

Образец	p, МПа									
	1		2		4		6		8	
	$T_{расч.}$	$T_{эксп.}$								
Без катализаторов	1656	1178	1655	1600	1655	1870	1655	1900	1656	1913
3%ОСН + 1,5% МУНТ	1449	1592	1452	1785	1465	1830	1479	1844	1492	1867

Из рисунка 1 видно, что горение пороха без катализатора при давлении 2 МПа происходит в пульсирующем режиме вследствие его неустойчивости. В газовой зоне периодически возникают вспышки, температура которых близка к расчетной. Пульсации в газовой фазе сохраняются до давления 4 МПа, частота их увеличивается, а амплитуда уменьшается. Видеосъемка показала, что при горении образцов при всех давлениях наблюдается желто-красное пламя, что говорит о наличии в нём сажистых частиц. Особенностью горения этого образца является то, при давлении выше 4 МПа температура горения становится выше термодинамической (на 230-250 К), которая от давления практически не изменяется (табл. 2). Для порохов средней и высокой калорийности указанные закономерности не наблюдаются.

Введение 3% ОСН и 1,5% МУНТ снижает расчётную температуру горения на ~ 160-200 К, однако, происходит ускорение реакций взаимодействия NO с промежуточными продуктами (H_2 , CO), что приводит к повышению экспериментальной температуры горения по сравнению со значениями для пороха без добавок при давлении 1 - 2 МПа. При вводе 3% ОСН и 1,5% МУНТ, на осциллограмме уже при давлении 2 МПа не наблюдается пульсаций, и температура горения превышает расчётную ~ на 338 К. Максимальное превышение температуры горения над термодинамической наблюдается при 8 МПа и составляет ~ 374 К. Значения расчётной и экспериментальной температур горения представлены в таблице 2.

При низком давлении (≤ 1 МПа) температура горения пороха на ~ 500 К ниже расчетной. Это может происходить из-за незавершенности реакций с участием NO. Превышение экспериментальной температуры горения над расчетной происходит при давлении 4 МПа (на ~ 250-300 К) за счет того, что сажистые частицы, которые образовались при распаде паров ДНТ и ДБФ, не успевают эндотермически прореагировать с CO_2 и H_2O , выделившихся при горении НЦ и НГЦ.



Образец с катализатором горит устойчиво и без пульсаций в газовой фазе уже при 1 МПа (скорость горения при 1 МПа равна 6,5 мм/с, при 2 МПа – 9,3 мм/с). В отличие от образца без комбинированного катализатора температура горения превышает расчетную во всем интервале давления – при 1 МПа превышает на 150К, при 8 МПа – 360 К. Причины этого превышения такие же, как и для образца без катализатора. Для оценки содержания в продуктах горения несгоревшего углерода были проведены расчеты с фиксацией его количества в продуктах горения, которые показали, что превышение

термодинамической температуры на ~ 250-360 К обеспечивается при содержании в продуктах горения ~ 5% углерода.

Таким образом, для исследованного низкокалорийного пороха без катализаторов и с комбинированным катализатором наблюдается существенное превышение экспериментальной температуры над расчетной, что связано с тем, что при горении в зоне пламени образуется достаточное количество углерода, который не успевает эндотермически взаимодействовать с CO_2 и H_2O . Такие закономерности не наблюдались при горении баллистических порохов средней и высокой калорийности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 021-2018.

Список литературы

1. Сизов В.А., Демидова Л.А., Денисюк А.П. Механизм влияния катализаторов при горении низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т.29. №8. – С.16-20.
2. Денисюк А.П., Марголин А.Д., Токарев Н.П. и др. Роль сажи при горении баллистических порохов со свинецсодержащими катализаторами // Физика горения и взрыва. 1977. Т.13. № 4. - С. 576-584.
3. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллистических порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31. № 2. – С. 32-40.
4. Киричко В.А., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных нанотрубок на эффективность действия катализаторов горения низкокалорийного пороха // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т.30. №8. – С.16-20.
5. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Сизов В.А., Меркушкин А.О. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийных порохов // Горение и взрыв. 2017. Т.10. №1. – С.59-63.
6. Е Зо Тве, Денисюк А.П., Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №8. С. 100-105.
7. Е Зо Тве. Закономерности и механизм горения композиций на основе нитроцеллюлозы :дисс. докт. хим. Наук / Е Зо Тве. – Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. – 330 с.
8. Шведова А.В., Крутилин А.В., Сизов В.А., Денисюк А.П. Влияние углеродных материалов на закономерности горения баллистических порохов // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т.31. №13. – С.87-89 .

УДК 544.452, 544.43

П.Д. Кулагина, В. В. Серушкин, В. П. Синдицкий, С.А.Филатов, А.Б. Шереметев,
И.Л. Далингер

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРАЗОЛОВ

Кулагина Полина Дмитриевна, студентка VI курса кафедры химии и технологии органических соединений азота

Серушкин Валерий Викторович к.т.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота

Синдицкий Валерий Петрович д.х.н., декан ИХТ факультета, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота

Филатов Сергей Анатольевич м.н.с. кафедры химии и технологии органических соединений азота
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва, 125480, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Шереметев Алексей Борисович д.х.н., вед.н.с. лаборатории азотсодержащих соединений

Далингер Игорь Львович, д.х.н., заведующий лабораторией ароматических азотсодержащих соединений
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 47

* e-mail: vps@rctu.ru

Проведено исследование термической стабильности калиевых солей 3,4-динитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразола и 1-[4-нитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол-3-ил]-1H-тетразола. Оказалось, что образование соли из тринитрометильного фрагмента приводит к увеличению термической стабильности нитросоединения. Показано, что распад таких солей приводит к образованию нитрата металла и N-оксида нитрила на первой стадии.

Ключевые слова: термическое разложение, нитропиразолы, соли нитросоединений, кинетика.

THERMAL DECOMPOSITION OF POTASSIUM SALTS OF NITRO DERIVATIVES OF PYRAZOLES

Kulagina P.D., Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Filatov S.A., Sheremetev A.B., Dalinger I.L.

The thermal stability of potassium salts of 3,4-dinitro-1-(trinitromethyl)-1H-pyrazole and 1-[4-nitro-1-(trinitromethyl)-1H-pyrazol-3-yl]-1H-tetrazole was studied. It turned out that the formation of a salt from the trinitromethyl moiety leads to an increase in the thermal stability of the nitro compound. It was shown that the decomposition of such salts leads to the formation of metal nitrate and N-oxide nitrile in the first stage.

Key words: thermal decomposition, nitropyrazoles, salts of nitro compounds, kinetics.

В настоящее время во всем мире проявляется большой интерес к нитропроизводным пиразолов, находящим широкое применение в различных областях, в том числе и как энергетические материалы [1]. Дополнительным источником кислорода, увеличивающим энергетические характеристики вещества, может служить тринитрометильная группа [2]. В настоящее время соединения, содержащие тринитрометильный фрагмент, активно синтезируются и широко исследуются, поскольку представляют интерес как экологически чистые окислители [3]. Однако тринитрометильная группа, как известно, обладает относительно невысокой термической стабильностью [4]. Действенным способом увеличения термической стабильности является превращение тринитрометильной группы в солевую структуру. Конечно, при таком превращении ухудшается кислородный баланс энергоемкого соединения, однако соли нитрокислот представляют интерес как быстрогорящие соединения [5].

В работах [6,7] синтезированы и исследованы новые богатых кислородом нитропиразолы 3,4-динитро-1-(тринитрометил)-1H-пиразол и 1-[4-нитро-1-(тринитрометил)-1H-

пиразол-3-ил]-1H-тетразол. Целью данной работы было исследование термической стабильности калиевых солей новых нитропиразолов:

Синтез солей **1** и **2** проводился по методикам, описанным в работах [6,7]. Соли обладают высокой чувствительностью к механическим воздействиям, крайне опасны в обращении и требуют специальных методов обращения с ними.

Согласно дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрическому анализу (ТГА) распад соли **1** в области 190-240°C протекает в две явно выраженные стадии (рис.1): на первой стадии с максимумом при 215°C (при скорости нагрева 10 град/мин) потеря веса составляет 18%, затем быстро при 229°C теряется еще 16.4% веса. Общее тепловыделение при этих температурах небольшое 1335 Дж/г (319 кал/г, 95.7 ккал/моль). Дальнейший нагрев до 400°C приводит к дополнительной потере массы в 25%, сопровождаемой очень слабым тепловыделением. Остаток составляет 32-33%, что хорошо согласуется с долей KNO₃ в молекуле **1** (33.7%).

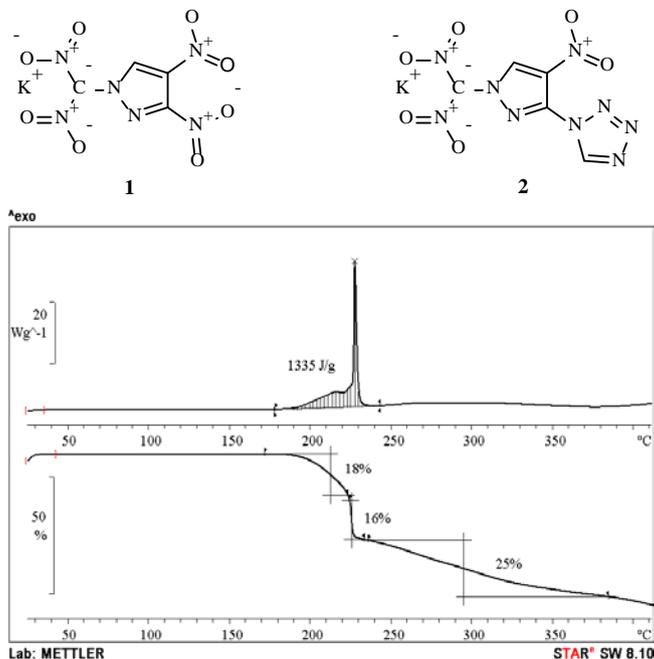


Рис.1 ДСК и ТГА соединения 1.

Замена нитрогруппы на тетразол в молекуле **2** слабо сказалась на термостойкости вещества, двухстадийность тепловыделения в области 190-240°C практически отсутствует (Рис.2). Потеря веса в этой области возросла и составила 48%, также как и тепловыделение, достигшее величины 2607 Дж/г (623 кал/г, 201 ккал/моль). Дальнейший нагрев до 400°C приводит к дополнительной потере массы в 18%, сопровождаемой очень слабым тепловыделением. Остаток после разложения составляет ~33%, что хорошо согласуется с долей KNO_3 в молекуле **2** (31.3%).

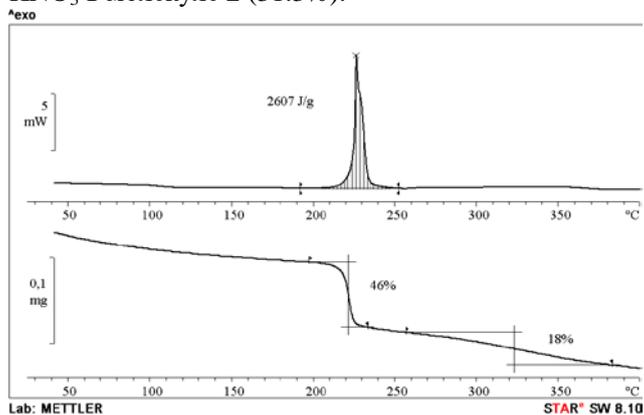


Рис. 2. ДСК и ТГА соединения 2.

Методом Киссинджера [8] по основному пику ДСК в предположении первого порядка реакции были рассчитаны константы скорости разложения солей **1** и **2** в изотермических условиях, которые в координатах $\ln k - 1/T$ описываются уравнениями: k (c^{-1}) = $4.03 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-22660/T)$ и k (c^{-1}) = $2.8 \cdot 10^{15} \cdot \exp(-20010/T)$ с энергиями активации разложения 45.0 и 39.8 ккал/моль, соответственно.

Опыты по термораспаду соли **1** в изотермических условиях проводились в манометре Бурдона при отношении массы вещества к объему около 10^{-3} г/см³ и температурах 170-200°C.

Кривые газовыделения при разложении в манометре Бурдона также демонстрируют наличие двухстадийности: распад идет по первому порядку до промежуточного выделения ~115 см³/г (1.52 моль газов с моля исходной соли), затем после небольшого замедления скорости распад продолжается до выделения ~150 см³/г (2.1 моль/моля). Кривые газовыделения обеих стадий имеют насыщающийся характер, типичный для реакции первого порядка. Газы в сосуде не имеют цвета, что указывает на отсутствие в них двуокиси азота. В ИК-спектрах твердых продуктов распада наблюдается сильное поглощение в области 1375 см⁻¹, характерное для нитрат иона.

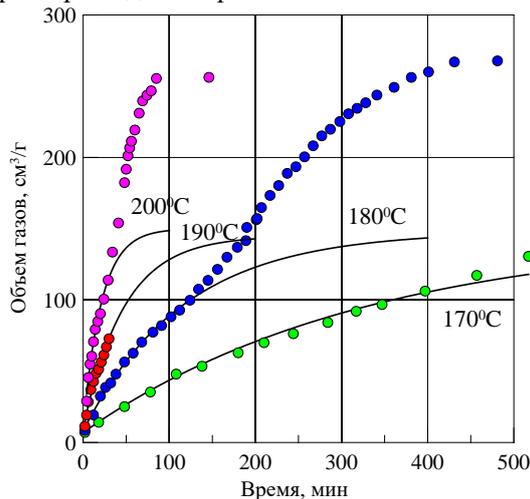


Рис. 3. Кривые газовыделения при разложении соли 1.

Точки – эксперимент, линия – описание

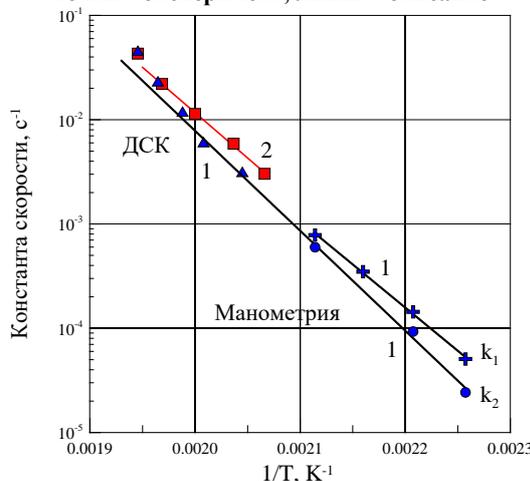


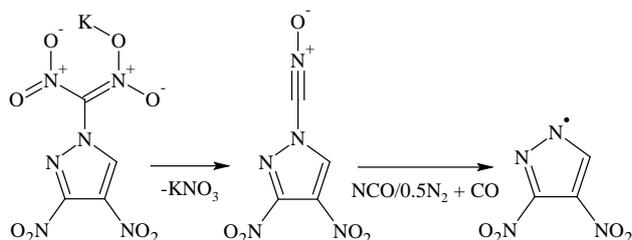
Рис.4. Сравнение констант скоростей разложения солей 1 и 2 в изотермических (k_1 и k_2) и неизотермических условиях (ДСК).

Константы скорости обеих стадий разложения соли **1** в изотермических условиях описываются уравнениями: k_1 (c^{-1}) = $2.6 \cdot 10^{14} \cdot \exp(-19070/T)$ и k_2 (c^{-1}) = $1.16 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-22070/T)$ с энергиями активации равными 37.9 и 43.9 ккал/моль, соответственно (рис.4). Константы второй стадии лежат ниже констант скорости первой стадии, как и должно быть для более медленной второй стадии. Экстраполяция этих кинетических данных в область высоких температур дает согласие с константами скорости разложения в неизотермических условиях,

полученных только при малых скоростях нагрева. Возможно, при высоких скоростях нагрева идет саморазогрев образца, как это наблюдалось, например, при термоллизе натриевой соли азотетразола.

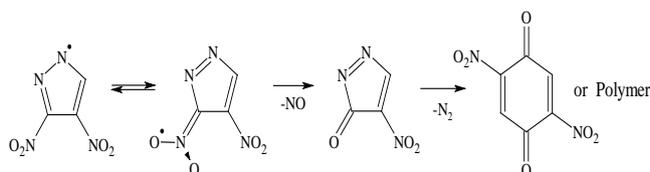
На рис. 4 для сравнения приведены константы скорости разложения соли **2** в неизотермических условиях. Как видно из рисунка скорости разложения солей **1** и **2** близки.

На основании полученных данных может быть предложена следующая схема распада вещества **1**:



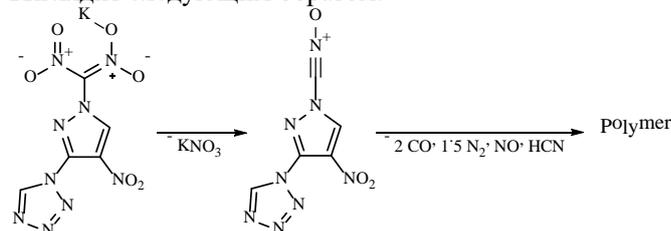
Отщепление KNO_3 согласуется с данными ТГА по остатку разложения, образование ~ 1.5 молей газов на первой стадии согласуется с дальнейшим отщеплением NCO и превращением в 0.5 N_2 и CO (потеря веса 14%).

Согласно исследованию разложения тринитрометильного аналога [9], динитропиразольный радикал далее превращался в динитропиразол и полимерный динитропиразол. В нашем случае происходит выделение 2-х молей газов с общим весом ~ 60 а.е., что, скорее всего, связано с выделением молекул NO , N_2 и образованием димерного (бензохинон) или полимерного продукта, которые испаряется/пиролизуется в области $240\text{--}400^\circ\text{C}$:



Различие в поведении динитропиразольного радикала при разложении тринитрометильного производного и его соли, во всей видимости, связано с различными температурными интервалами: при низких температурах $140\text{--}170^\circ\text{C}$ он превращается в динитропиразол и полимеризуется, а в данном случае при температурах свыше 240°C идет разрушение нитрогруппы и пиразольного цикла.

По аналогии схема распада вещества **2** выглядит следующим образом:



Потеря в 48% складывается из отщепления изоцианатной группы, разрушения тетразольного цикла с образованием N_2 и HCN , отщепления NO и CO .

Таким образом, образование соли из тринитрометильного фрагмента приводит к увеличению термической стабильности нитросоединения. Распад такой соли приводит к образованию нитрата металла и N-окиси нитрила на первой стадии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 14-13-01153.

Список литературы

1. Зайцев А. А., Далингер И. Л., Шевелев С. А. Динитропиразолы // Успехи химии. – 2009. – Т. 78. – №. 7. – С. 643-682.
2. Шастин А.В., Лемперт Д.Б. Энтальпии образования ароматических и гетероароматических тринитрометильных соединений и их эффективность как окислителей в энергетических композициях // Хим. физика. – 2016. – Т.35(8). – С. 44–51.
3. Kettner M. A., Klapötke T. M. Synthesis of new oxidizers for potential use in chemical rocket propulsion // in Chemical Rocket Propulsion, De Luca L., Shimada T., Sinditskii V.P., Calabro M. (eds), Springer Inter. Publishing, 2017, pp. 63-88.
4. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов, Москва: Наука, 1996, 223с.
5. Светлов Б.С., Фогельзанг А.Е. О зависимости скорости горения некоторых солей взрывчатых кислот от давления. В сб.: Теория взрывчатых веществ, под редакцией К.К. Андреева, Из-во "Высшая школа," М., 1967, вып. 53, с.328-338.
6. Dalinger I.L., Vatsadze I.A., Shkineva T.K., Kormanov A.V., Struchkova M.I., Suponitsky K.Yu., Bragin A.A., Monogarov K.A., Sinditskii V.P., Sheremetev A.B. Novel highly energetic pyrazoles: N-trinitromethyl-substituted nitropyrazoles // Chemistry - An Asian J.-2015.-Vol.10 (9).- P.1987–1996.
7. Dalinger I.L., Kormanov A.V., Suponitsky K.Yu., Muravyev N.V., Sheremetev A.B. Pyrazole-Tetrazole Hybrid bearing the Trinitromethyl, Fluorodinitromethyl or (Difluoroamino)dinitromethyl Groups: High-Performance Energetic Materials // Chemistry – An Asian J. – 2018. – Vol 13 (9). – P. 1165-1172.
8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis// Anal. Chem. - 1957.- Vol.29 (11).- P.1702–1706.
9. Serushkin V.V., Sinditskii V.P., Hoang T.H., Filatov S. A., Shipulina A.S., Dalinger I.L., Shakhnes A.Kh., Sheremetev A.B. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles// J. Therm. Anal. Calor.- 2018.- Vol.132(1).-P.127–142.

УДК 547.883.792

Спесивцева В.А., Андреева И.А., Рудаков Г.Ф.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 7-АМИНО[1,2,4]ТРИАЗОЛО[1,5-*b*][1,2,4,5]ТЕТРАЗИНА

Спесивцева Вероника Александровна, обучающийся 5 курса инженерного химико-технологического факультета;

Андреева Ирина Алексеевна, обучающийся 6 курса инженерного химико-технологического факультета;

Рудаков Геннадий Федорович, старший преподаватель кафедры химической технологии органических соединений азота; e-mail: rudakov@gctu.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20*Разработан метод синтеза 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин-7-амина из 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-N-(тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина в полифосфорной кислоте. Исследованы особенности нуклеофильного замещения диметилпиразольной группы *O*- и *N*-нуклеофилами.***Ключевые слова:** [1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразины; 1,2,4,5-тетразины; термоллиз; полифосфорная кислота; нуклеофильное замещениеSYNTHESIS OF 7-AMINO[1,2,4]TRIAZOLO[1,5-*b*][1,2,4,5]TETRAZINE DERIVATIVES

Spesivtseva V.A., Andreeva I.A., Rudakov G.F.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

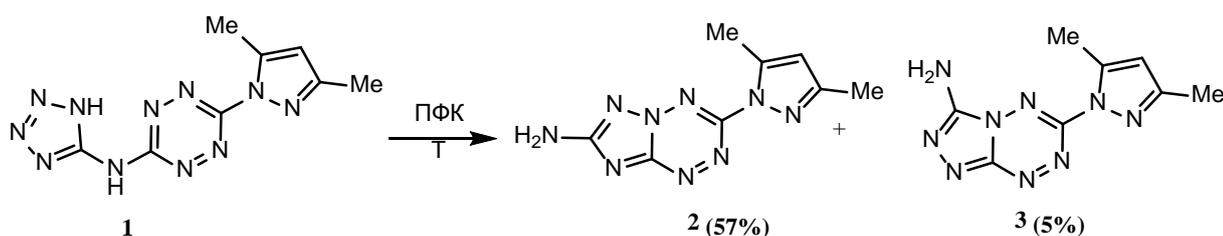
*Synthesis of 3-(3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-yl)-[1,2,4]triazole[1,5-*b*][1,2,4,5]tetrazin-7-amine from 6-(3,5-dimethyl-1H-pyrazole-1-yl)-N-(tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3-amine in polyphosphoric acid has been developed. Nucleophilic substitution of the dimethylpyrazole group by *O*- and *N*-nucleophiles was investigated.***Keywords:** [1,2,4]triazolo[1,5-*b*][1,2,4,5]tetrazines; 1,2,4,5-tetrazines; thermolysis; polyphosphoric acid; nucleophilic substitution

Тетразол-5-иламино-1,2,4,5-тетразины представляют большой интерес в качестве компонентов энергоемких композиций [1-4]. Наряду с высоким теплосодержанием [5] они обладают удовлетворительной чувствительностью к механическим воздействиям и хорошей термической стабильностью [6].

До настоящего времени информация о реакционной способности подобных гетероциклических систем ограничивалась реакциями окисления [7], нитрования [8] и солеобразования [9,10]. В представленной работе мы исследовали термоллиз 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-N-(тетразол-5-ил)-1,2,4,5-тетразин-3-амина (1) легко получаемого из 3,6-бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-1,2,4,5-тетразина [3]. Реакцию проводили при нагревании в полифосфорной кислоте (ПФК). За ходом процесса следили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и жидкостной хроматографии с масс-регистрацией (ЖХ/МС).

Оказалось, что при температуре 160-170°C термоллиз сопровождается заметным газовыделением и образованием двух основных продуктов имеющих одинаковую молекулярную массу.

При помощи колоночной хроматографии на силикагеле соединения были выделены и идентифицированы методами ЯМР (¹H, ¹³C), ИК и масс-спектрологии. Нами установлено, что реакция протекает с образованием 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин-7-амина (2) и 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-*b*][1,2,4,5]тетразин-3-амина (3) с преобладанием ранее не опубликованного гетероцикла 2 (схема 1). Спектральные характеристики триазолотетразина 3 полностью совпали с данными приведенными в работе [11], а структура триазолотетразина 2 была дополнительно подтверждена методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

Схема 1. Синтез 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*b*][1,2,4,5]тетразин-7-амина

Вероятно, механизм термоциклизации тетразина 1 аналогичен трансформации тетразолиламинопиридинов [12]. В условиях реакции увеличение температуры приводит к раскрытию тетразольного цикла с образованием гуанилазидов А и В с последующей экструзией азота и образованием нитренов С и D (схема 2). Интермедиат D в одну стадию циклизуется в триазолотетразин 2, а образование триазолотетразина 3 предполагает предварительную изомеризацию интермедиата С в замещенный карбодиимид. Нитрены являются высоко реакционно способными структурами, поэтому соотношение изомеров по всей видимости определяется особенностями азидо-тетразольной таутомерии тетразина 1 (K_1/K_2) или различием в термической стабильности азидов А и В.

Принимая во внимание снижение нуклеофугности 3,5-диметилпиразольной группы (ДМП) при переходе от 6-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[4,3-b][1,2,4,5]тетразина [11,13,14] к его аминокпроизводному 3 было

целесообразно оценить реакционную способность изомерного триазолотетразина 2 в условиях нуклеофильного замещения ДМП. В качестве нуклеофилов были выбраны простейшие спирты, а также аммиак и бензиламин (схема 3). Оказалось, что алкоксипроизводные 5а,б образуются лишь в присутствии соответствующих алколятов натрия. Замещение проходило при кипении за 1-2 ч с небольшим избытком основания (1.5-2 экв.). Взаимодействие с аминами удалось осуществить лишь при длительном нагревании в автоклаве (10-16 ч, 120-125°C) с избытком нуклеофила 50-100 экв. Методика выделения целевых соединений определялась растворимостью продукта в реакционной массе. Триазолотетразины 5а,б после охлаждения отфильтровывали и промывали подходящим растворителем. N³-Бензил-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-3,7-диамин (6б) осаждался после подкисления смеси до pH 1-2 разбавленной соляной кислотой, а [1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-3,7-диамин (6а) получали путем отгонки растворителя.

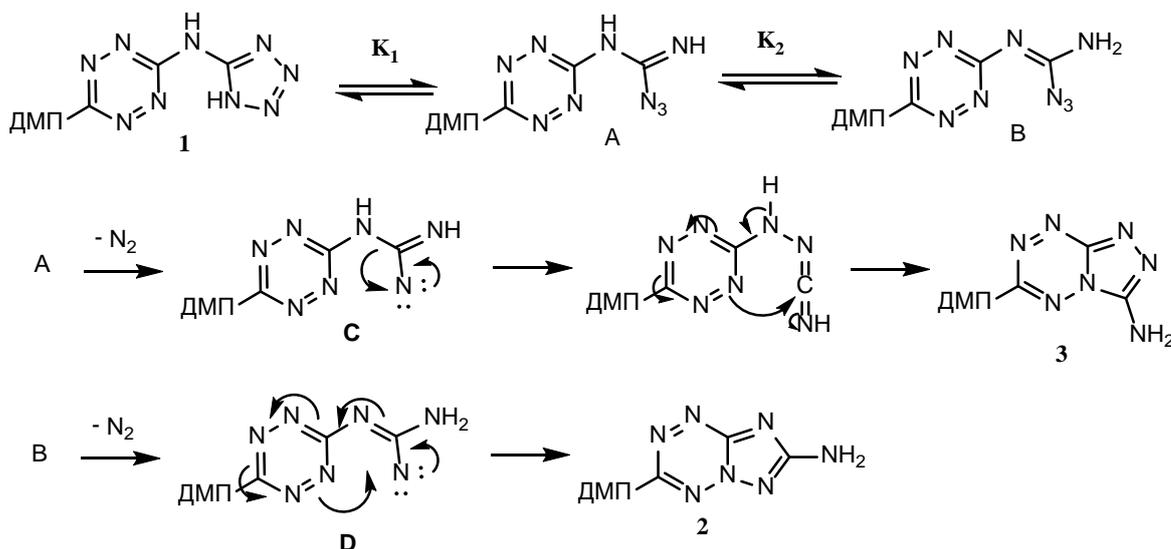


Схема 2. Механизм термолитиза тетразолиламинотетразина

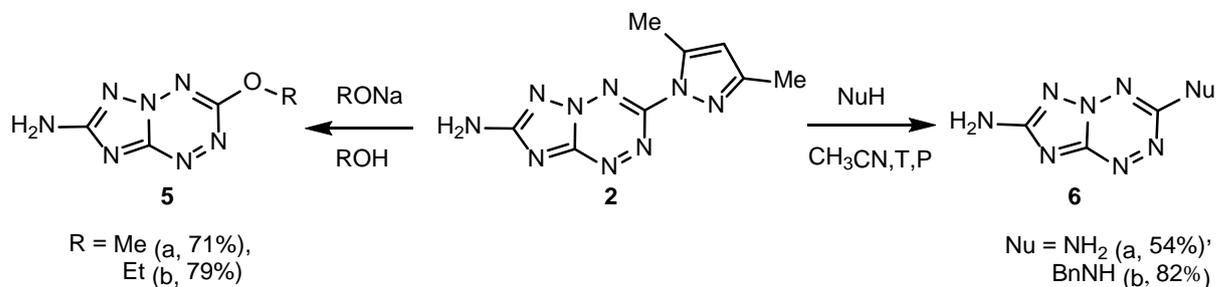


Схема 3. Нуклеофильное замещение диметилпиразольной группы

Все продукты чистили методом колоночной хроматографии на силикагеле, используя в качестве подвижной фазы систему хлороформ – ацетонитрил. Идентификацию проводили методами ЯМР (¹H, ¹³C), ИК и масс-спектрологии (APCI, ESI, EI). Производные 7-амино[1,2,4]триазоло[1,5-

b][1,2,4,5]тетразина представляют собой кристаллические окрашенные соединения. В условиях ионизации электрораспылением и химической ионизации при атмосферном давлении все продукты образуют интенсивный ион [M+1]⁺. В ИК спектрах наблюдаются сильные полосы в

области характерной для валентных колебаний связи N–H (3294–3327 и 3164–3166 см⁻¹) и колебаний C=N (1634–1657 см⁻¹). Значение химического сдвига протонов NH₂ группы существенным образом зависит от природы заместителя в 3 положении гетероцикла и находится в области 7.10–8.02 м.д. (ДМСО-d₆, 400 МГц).

В настоящей работе разработан удобный метод синтеза нового представителя аннелированных 1,2,4,5-тетразинов – 3-(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)-[1,2,4]триазоло[1,5-b][1,2,4,5]тетразин-7-амина пригодного для дальнейшей функционализации и построения как энергоемких, так и биологически активных соединений.

Список литературы

1. Kent R.V., Wiscons R.A., Sharon P., Grinstein D., Frimer A.A., Matzger A.J. Cocrystal Engineering of a High Nitrogen Energetic Material // *Cryst. Growth Des.* – 2018. – Vol. 18. №1. – P. 219-224.
2. Рудаков Г.Ф., Моисеенко Ю.А., Спесивцева Н.А. Синтез монозамещенных 1,2,4,5-тетразинов: 3-амино-1,2,4,5-тетразины // *Химия гетероциклических соединений.* – 2017. – № 53 (6/7) – С. 802-810.
3. Chavez D.E., Hiskey M.A., Naud D.L. Tetrazine explosives // *Propellants Explos. Pyrotech.* – 2004. – Vol. 29. № 4. – P. 209-215.
4. Saikia A., Sivabalan R., Polke B.G., Gore G.M., Singh A., Subhananda R.A., Sikder A.K. Synthesis and characterization of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine (BTATz): novel high-nitrogen content insensitive high energy material // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol.170. – P. 306-313.
5. Jafari M., Keshavarz M.H. Simple approach for predicting the heats of formation of high nitrogen content materials // *Fluid Ph. Equilibria.* – 2016. – Vol. 415 – P. 166-175.
6. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Rudakov G. F., Burzhava A. V., Filatov S. A., Sang L. D. Thermal behavior and combustion mechanism of high-nitrogen energetic materials DHT and BTATz // *Thermochim. Acta.* – 2012. – Vol. 535. № 10. – P. 48-57.
7. Wei H., Gao H., Shreeve J.M. N-Oxide 1,2,4,5-Tetrazine-Based High-Performance Energetic Materials // *Chem. Eur. J.* – 2014. – Vol. 20. № 51. – P. 16943-16952.
8. Aizikovich A., Shlomovich A., Cohen A., Gozin M. The nitration pattern of energetic 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine derivatives containing azole functional groups // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. № 31. – P. 13939-13946.
9. Liu Q., Yang B., Yang J., Ren Y., Zhang X., Ma H., Xu K., Zhao F., Hu R. Energetic calcium(II) complexes of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)1,2,4,5-tetrazine: synthesis, crystal structure, and thermal properties // *J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 70. № 13. – P. 2249-2260.
10. Zhang X-B., Ren Y-H., Li W., Zhao F-Q., Yi J-H., Wang B-Z., Song J-R. 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine – based energetic strontium(II) complexes: Synthesis, crystal structure and thermal properties // *J. Coord. Chem.* – 2013. – Vol.66. №12. – P. 2051-2064.
11. Chavez D.E., Hiskey M.A. Synthesis of the Bi-Heterocyclic Parent Ring System 1,2,4-Triazolo[4,3-b][1,2,4,5]Tetrazine and Some 3,6-Disubstituted Derivatives // *J. Heterocyclic Chem.* – 1998. – Vol. 30. № 35 – P. 1329-1332.
12. Ishimoto K., Nagata T., Murabayashi M., Ikemoto T. Oxidative Cyclization of 1-(Pyridin-2-yl)guanidine Derivatives: A Synthesis of [1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyridin-2-amines and An Unexpected Synthesis of [1,2,4]Triazolo[4,3-a]pyridine-3-amines // *Tetrahedron.* – 2015. – Vol.71. №3 – P. 407-418.
13. Ганебных И.Н. Синтез и превращения 3,6-дизамещенных и азолоаннелированных s-тетразинов: диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2003. – 229 с.
14. Xu F., Yang Z-z., Jiang J-r., Pan W-g., Yang X-l., Wu J-y., Zhu Y., Wang J., Shou Q-Y., Wu H-g. Synthesis, antitumor evaluation and molecular docking studies of [1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4,5]tetrazine derivatives // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2016. – Vol. 26. №19 – P. 4580-4586.

УДК 678.074:541.11

Токарчук К.Е., Кондакова Н.Н., Пчелинцев К.А.

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СОВМЕСТИМОСТЬ С ПЛАСТИФИКАТОРАМИ**Токарчук Кирилл Евгеньевич**, студент 5 курса инженерного химико-технологического факультета;**Кондакова Наталья Николаевна**, вед. инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений инженерного химико-технологического факультета; e-mail: nkondakova@muctr.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д.20, корп. 1

Пчелинцев Константин Александрович, ведущий инженер-технолог;

Федеральный центр двойных технологий «Союз»

140090, Дзержинск, Московская область, ул.Академика Жукова, 42, Россия

Исследована термодинамическая совместимость полиэфируретановых каучуков различного химического строения с нитроэфирными пластификаторами. Методом ДСК определены температуры стеклования полиэфируретанов. Показано, что замена в составе полиэфируретана сложного эфира П6БА на простой эфир Лапрол 2000 приводит к снижению температуры стеклования. Полиэфируретаны, при синтезе которых был использован простой эфир Лапрол 2000 ограниченно совместимы с нитроэфирными пластификаторами, в то время как полиэфируретаны, содержащие сложный эфир П6БА, полностью совместимы с нитроэфирами.

Ключевые слова: термодинамическая совместимость, температура стеклования, полиуретановые каучуки.

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF POLYEFIRRUETANES ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE AND THERMODYNAMIC COMPATIBILITY WITH PLASTIFICATORS.

Tokarchuk K.E., Kondakova N.N., Pchelincev K.A. *

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*FCDT "Souz", Moscow region, Dzerzhinck, st. Akademik Zhukov, 42, Russia

The thermodynamic compatibility of polyester-urethane rubbers of various chemical structures with nitric ester plasticizers was investigated. The glass transition temperature of polyetherurethanes was determined by the DSC method. It is shown that the replacement of P6BA ester in the polyetherurethane composition with Laprol 2000 ether results in a decrease in the glass transition temperature. Polyetherethanes, in the synthesis of which Laprol 2000 ether was used, are limitedly compatible with nitroester plasticizers, while polyesterurethanes containing P6BA ester are fully compatible with nitric ester.

Key words: thermodynamic compatibility, nitroesters, polyurethane rubbers, glass transition temperature.

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических свойств полиэфируретановых эластомеров различного химического строения. Объектами исследования были выбраны полиэфируретаны, при синтезе которых были использованы сложный олигоэфир полиэтилен-бутиленгликоль-адипинат с молекулярной массой 2000 (П6БА-2000), простой полиэфир пропиленгликоль с молекулярной массой 2000 (Лапрол-2000), а также эквимольная смесь сложного (П6БА-2000) и простого (Лапрол-400) полиэфиров. В качестве диизоцианата при синтезе каучуков использовали 2,4- толуилендиизоцианат (ТДИ-80), а удлинителя цепи – бутен-2-диол-1,4

(таблица 1). Выбранные для исследования эластомеры имели близкое содержание уретановых групп.

В качестве пластификатора для полиэфируретанов была использована смесь динитратадиэтиленгликоля и динитрататриэтиленгликоля.

В работе методом ДСК исследовали температуру стеклования полиэфируретановых каучуков (ПУ). Калориметрические измерения проводили с помощью модуля DSC 822^e Mettler Toledo. Образцы эластомеров неконтролируемо охлаждали до температуры -100°С, а затем нагревали со скоростью 10 градусов в минуту. На рисунке 1 приведены термограммы полиэфируретановых каучуков.

Таблица 1. Характеристики полиэфируретанов

Шифр каучука	Вид полиэфира	Вязкость		Содержание, % масс.	
		η , Па·с	Хар., Дл./г	Уретан.гр.	Двойные связи
ПУ-1	П6БА-2000	0,32	0,40	10,46	1,42
ПУ-2	Смесь П6БА-2000 и Лапрол-400	0,319	0,474	10,96	0,815
ПУ-3	Лапрол-2000	0,26	0,67	9,691	1,07

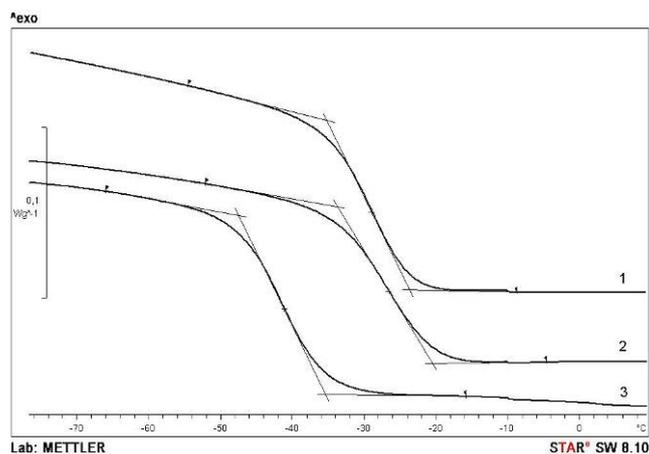


Рисунок 1. ДСК термограммы полиэфируретанов: 1 – ПУ-1; 2 – ПУ-2; 3 – ПУ-3

Исследования показали, что самой низкой температурой стеклования характеризуется ПУ-3, при синтезе, которого был использован неполярный Лапрол-2000 ($T_g = -41^\circ\text{C}$). Эластомер ПУ-1 на основе сложного полиэфира ПББА имеет самую высокую температуру стеклования – 26°C . Частичная замена полиэфира ПББА на Лапрол-400 (ПУ-2) не приводит к снижению температуры стеклования ($T_g = -27^\circ\text{C}$), что может быть связано с низкой молекулярной массой простого эфира.

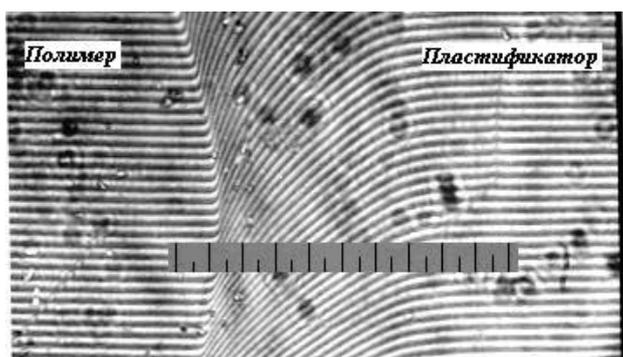
Отличительной чертой энергетических материалов является высокая степень пластификации. Содержание пластификаторов в них достигает 85-87 масс.%. При этом фазовая устойчивость материала должна сохраняться во всем диапазоне эксплуатации. Для этого содержание

пластификатора не должно превышать предельно допустимые при данной температуре значения.

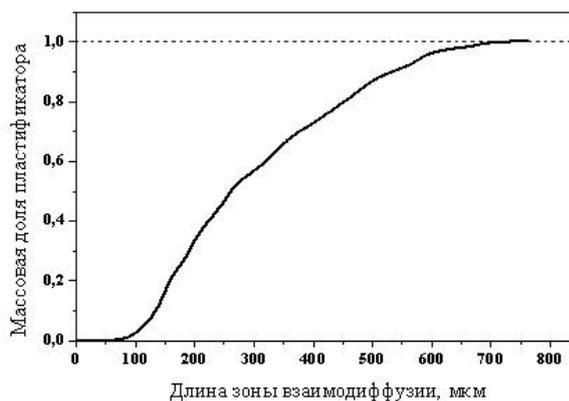
Для исследования термодинамической совместимости нитроэфиров с каучуками был использован диффузионный интерференционный микрометод, основанный на измерении концентрационного профиля в зоне взаимодиффузии пластификатора и полимера [1, 2].

На рисунках 2 и 3 представлены интерферограммы зон взаимодиффузии и, рассчитанные на их основе, профили распределения концентрации пластификатора по длине зоны взаимодиффузии для систем ПУ-1 – вид, как и для ПУ-1.

Интерференционные полосы на рисунке 2а плавно переходят из зоны полимера в зону пластификатора. Такой вид интерферограмм характерен для полностью совместимых систем. Это позволяет сделать вывод, что полиуретаны ПУ-1 и ПУ-2 неограниченно совместимы нитроэфирным пластификатором при $t=18^\circ\text{C}$. Концентрация пластификатора при этом изменяется от 0 в зоне полимера до 1 в зоне пластификатора. На рисунке 3а видно, что зона взаимодиффузии отделена от зоны пластификатора границей, на которой происходит разрыв интерференционных полос, что характерно для ограниченно совместимых систем. Концентрация пластификатора на фазовой границе соответствует максимально возможному при данной температуре значению. Расчеты показали, что при 18°C предел совместимости полиэфируретана ПУ-3 с нитроэфирным пластификатором не превышает 70 масс.%.

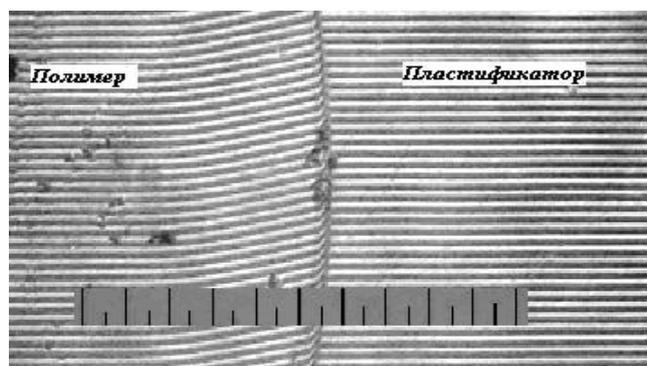


а)

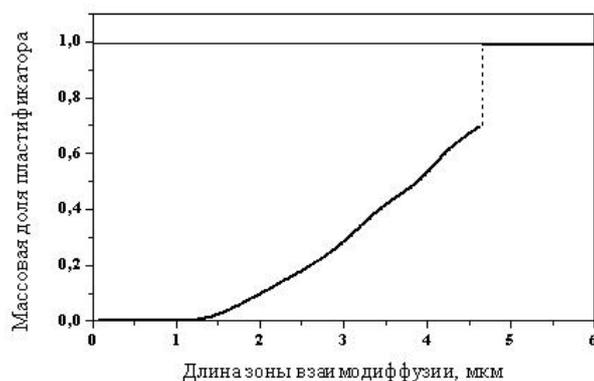


б)

Рисунок 2. Интерферограмма зоны взаимодиффузии (а) и распределение концентрации (б) в зоне взаимодиффузии полиэфируретана ПУ-1 с нитроэфиром. Температура 18°C , время диффузии 70 мин.



а)



б)

Рисунок 3. Интерферограмма зоны взаимодиффузии (а) и распределение концентрации (б) в зоне взаимодиффузии полиэфируретана ПУ-3 с нитроэфиром. Температура 18°C, время диффузии 90 мин.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что замена полярного полиэфира ПБА-2000 на неполярный Лапрол -2000 в молекуле полиэфируретана приводит к снижению температуры стеклования. Однако, при этом ухудшается термодинамическая совместимость полиэфируретана с полярным пластификатором. В работах [3, 4] было показано, что при содержании пластификатора 80-85 масс.% температура стеклования пластифицированных эластомеров приближается к температуре стеклования индивидуального пластификатора, т.е. разница в температурах стеклования исходных эластомеров нивелируется. Важнее иметь хорошую совместимость полиэфируретана с пластификатором, что обеспечит фазовую устойчивость материала во всем диапазоне эксплуатации.

Авторы статьи выражают благодарность Федораку Е.В. за предоставленные образцы полиуретановых каучуков.

Список литературы

1. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров / А.Я. Малкин, А.Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
2. Лотменцев Ю.М. Термодинамическая устойчивость пластифицированных полимеров: учеб. пособие/ Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова. – РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – 60с.
3. Третьякова, В.Д. Исследование термодинамической совместимости энергетически активных пластификаторов с полиэфируретановым и дивинилнитрильным каучуками / В.Д. Третьякова, Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова, Д.В. Плешаков // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 4. – С. 69.
4. Третьякова, В.Д. Исследование термодинамической совместимости нитроэфиров с полиэфируретановым и дивинилнитрильным каучуками / В.Д. Третьякова, О. Е. Тряпичкин, М.А. Гурнов, Ю.М. Лотменцев, Н.Н. Кондакова, Д.В. Плешаков // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. –Т. 24, № 3. – С. 91.

УДК 662.311.11

Нгуен Зюи Туан, Ли Хунг, Денисюк А.П.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НИТРАТОВ КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И СВИНЦА

Нгуен Зюи Туан, аспирант 1-ого курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений; email: forget_mta@mail.ru;

Ли Хунг, студент 5 курса кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе были изучены закономерности горения систем на основе нитратов калия, цезия и свинца. Установлено, что зависимость скорости горения от коэффициента избытка окислителя α для всех образцов имеет экстремальный характер: максимальная скорость горения достигается при $\alpha < 1$. Все образцы на основе нитратов калия, цезия и свинца имеют сложную зависимость скорости горения от давления в интервале 0,1-18 МПа.

Ключевые слова: скорость горения, системы на основе нитратов калия, цезия и свинца, коэффициент избытка окислителя α .

COMBUSTION REGULARITIES OF THE SYSTEMS ON THE BASIS OF NITRATES OF POTASSIUM, CESIUM AND LEAD

Nguyen Duy Tuan, Ly Hung, Denisyuk A.P.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

In this article the regularities of the combustion of compositions based on potassium, cesium and lead nitrates - were studied. The dependence of burning rate from α for all compositions is extreme: maximum of burning rate on $\alpha < 1$. All the samples based on the potassium, cesium and lead nitrates have complex pressure dependence of the burning rate.

Keywords: burning rate, systems on the basis of nitrates potassium, cesium, lead, oxidizer excess ratio α .

Известно, что нитраты различных металлов уже давно используются для разработки энергонасыщенных систем различного назначения [1]. Так, KNO_3 около 700 лет стал применяться для изготовления дымного пороха, а в настоящее время KNO_3 используется как окислитель и аэрозолеобразующий компонент пожаротушащих топлив. Нитраты щелочных и щёлочноземельных металлов широко применяются для производства фейерверочных изделий различных цветов свечения пирозлементов: нитрат бария - зелёный, нитрат стронция - красный, нитрат натрия - жёлтый, нитрат калия - фиолетовый.

Закономерности горения энергонасыщенных составов на основе неорганических нитратов детально изучены только для дымного пороха [2] и для композиций на основе NH_4NO_3 [3]. Горение аэрозольобразующих составов на основе KNO_3 изучено в основном при низком давлении [4]. Данные по горению систем на основе других нитратов очень ограничены. Это затрудняет целенаправленный подход к разработке различных высокоэффективных составов, а также обеспечение высокой безопасности их производства и эксплуатации. Поэтому изучение закономерностей горения систем на основе различных нитратов представляет большой практический интерес.

Полученные результаты несомненно важны и для выяснения роли физико-химических свойств нитратов и роли катиона в процессе горения и для установления механизма горения.

Целью данной работы является исследование закономерностей горения систем на основе нитратов калия, цезия и свинца в широком диапазоне давления - от атмосферного до 18 МПа. В качестве горючего связующего образцов использовали фенолформальдегидную смолу, пластифицированную дибутилфталатом. Для улучшения технологических и физико-механических свойств в их состав вводили фторопласт Ф-4 и стеарат кальция [5] (без этих добавок некоторые образцы даже не могли быть изготовлены). Порошкообразные окислители предварительно высушивались и смешивались с полимером и технологическими добавками, после чего к ним порционно добавлялся пластификатор. Образцы изготавливались с использованием вальцевания и последующего проходного прессования полотна в цилиндры диаметром 7 мм. Размер частиц нитратов цезия и свинца составляет меньше 50 мкм, а нитрата калия 90-160 мкм.

Для всех составов исследовали образцы, отличающиеся соотношением окислителя и горючего, т.е с различным коэффициентом избытка

окислителя α , и соответственно с различной температурой горения. Расчеты показали, что наибольшую температуру горения при $\alpha \sim 1$ имеют образцы на основе нитрата свинца: например, при атмосферном давлении она равна 2144 К, а для образца на основе нитрата калия и цезия 1732 К и 1574 К соответственно (таблица 1).

Зависимость скорости горения (u) образцов от давления (p) выражали законом горения $u = Vp^v$.

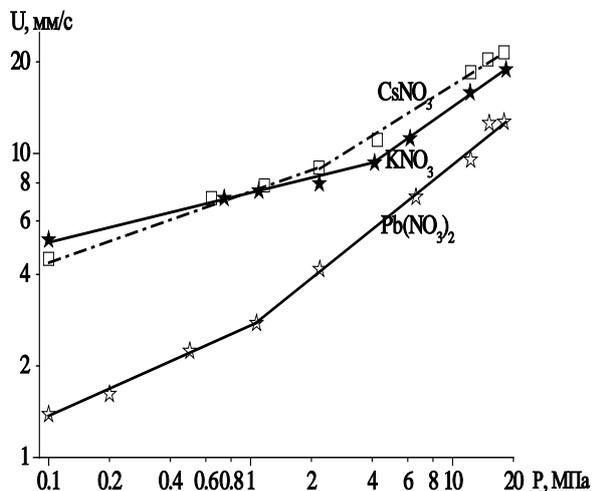


Рис.1. Зависимость скорости горения от давления образцов на основе различных металлов при $\alpha \sim 0,72$

Все образцы на основе нитрата калия и образцы на основе нитрата свинца с $\alpha \leq 1$, четыре состава на основе нитрата цезия (с α от 0,49 до 0,88) горят при атмосферном давлении. При этом скорость горения для образцов на основе нитрата калия и цезия существенно выше (1,0-5,2 мм/с) чем для образцов на основе нитрата свинца (0,7-1,6 мм/с).

Зависимость скорости горения от давления всех образцов на основе нитрата калия имеет два участка (как рисунок 1). На первом участке величина v очень мала (0,06-0,16), а на втором гораздо больше (0,47-

1,56). Три образца на основе нитрата цезия с значением $\alpha < 0,72$ имеют также два участка (как рисунок 1). На первом участке (при давления до 2,2-6,3 МПа) значение v (0,15-0,22), ниже чем на втором (0,29-0,46), но не столь сильно чем для образцов с нитратом калия. Зависимость $u(p)$ четырех остальных образцов на основе нитрата цезия имеет только один участок, на котором значение v находится в интервале 0,48-1,10 (таблица 1).

Образцы на основе нитрата свинца с значением $\alpha \leq 1$ также имеют два участка на зависимости $u(p)$: на первом величина v равна 0,20-0,33 (в 2 раза выше чем для образцов на основе нитрата калия). А на втором участке значение $v \sim 0,54-0,86$. Два образца с нитратом свинца с $\alpha > 1,0$ начинают гореть при давлении 2,1-3,2 МПа, при этом $v \sim 1,02$.

Зависимость скорости горения от коэффициента α для всех исследованных образцов при всех давлениях имеет экстремальный характер, при этом максимальная скорость горения u_{\max} достигается при α меньше 1 (как рисунок 2): для образцов на основе нитрата калия u_{\max} при всех давлениях достигается при $\alpha \sim 0,72$. В работе [4] для образцов для нитрата калия это объясняется тем, что в реакционной зоне к-фазы из-за испарения пластификатора соотношение между горючим и окислителем выше, чем в исходном составе. С учетом этого, как показал расчет без учета пластификатора, максимум скорости будет соответствовать $\alpha \sim 1$.

Для образцов с нитратом цезия величина u_{\max} при давлении до 1 МПа находится при значении α равном 0,6-0,7, а при давлении выше 1 МПа - при значении $\alpha \sim 0,72$. Для составов на основе нитрата свинца максимум скорости горения при всех давлениях соответствует значению $\alpha \sim 0,8$.

Таблица 1. Параметры горения образцов на основе нитратов калия, цезия и свинца

Параметры При $\alpha \sim 0,4 \div 1,0$		Образцы на основе		
		KNO ₃	CsNO ₃	Pb(NO ₃) ₂
При P = 0,1 МПа	T _{г, расч.} , К	1040-1732	1046-1574	1012-2144
	U, мм/с	1,1-5,2	1,0-5,1	0,8-1,6
При P = 4 МПа	T _{г, расч.} , К	1239-2141	1224-1997	1217-2375
	U, мм/с	2,1-9,3	2,9-11,3	2,3-7,0
При P = 10 МПа	T _{г, расч.} , К	1297-2243	1282-2110	1281-2440
	U, мм/с	3,3-14,2	7,9-16,7	4,2-12,1
Значение v на 1-ом участке		0,06-0,16 (6 образцов) Др от 0,1 ÷ 4 до 1,1-8 МПа	0,15-0,22 (3 образца с $\alpha \leq 0,72$) Др от 0,1 до 2,2 ÷ 6,3 МПа	0,20-0,33 (6 образцов с $\alpha \leq 1,0$) Др от 0,1 до 0,9 ÷ 2,0 МПа
Значение v на 2-ом участке		0,47-1,56	0,29-0,46 (для образцов с $\alpha \leq 0,72$) 0,48-1,10 (для образцов с $\alpha > 0,72$)	0,54-0,86 (для образцов с $\alpha \leq 1,0$) 1,02-1,03 (для образцов с $\alpha > 1,0$)

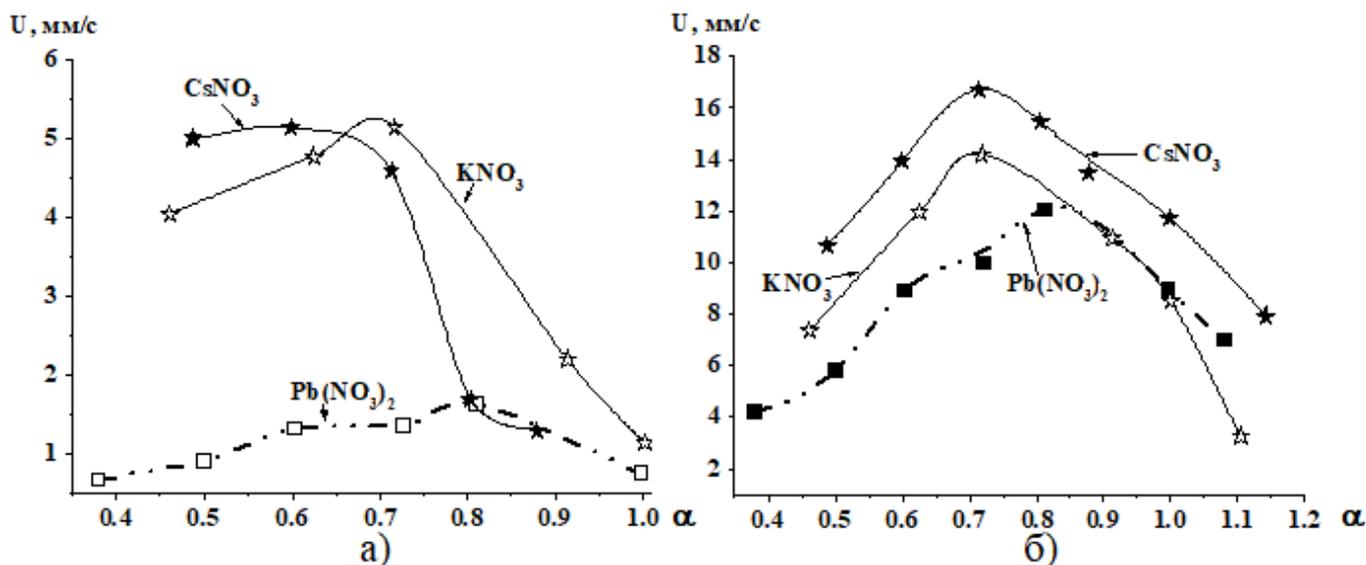


Рис.2. Зависимость скорости горения составов на основе различных нитратов от величины α при $P=0,1$ МПа (а) и при $P=10$ МПа (б)

На основании полученных в данной работе результатов и данных [6] можно заключить, что при горении изученных систем на основе нитратов калия, цезия, свинца и натрия имеются качественно одинаковые закономерности:

- зависимость $u(\alpha)$ имеет экстремальный характер – максимальная скорость горения при всех давлениях достигается при $\alpha < 1$ (0,6-0,8).

- для большинства исследованных образцов (15 из 20 образцов) на зависимости $u(p)$ имеется 2 участка: в области пониженного давления (первый участок) значение v (0,06-0,3), а на втором участке существенно (в 2-10 раз в зависимости от состава образца) выше (0,3-1,56).

Список литературы

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973. 281 с.

2. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967. 227 с.

3. Глазкова А.П., Катализ горения взрывчатых веществ. М.: Наука, 1976. 265 с.

4. Денисюк А.П., Русин Д.Л., Нгуен Дык Лонг. Механизм горения пожаротушающих топлив на основе нитрата калия // ДАН. — 2007. — том 414, № 1. — С. 63-66.

5. Русин Д.Л. Основы комплексного модифицирования полимерных композитов, перерабатываемых проходным прессованием. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. 222 с.

6. Nguyen Duy Tuan, Vladimir A.Sizov, Anatoly P. Denisyuk. Combustion regularities of propellant on the basis of nitrates of various metals // Proceedings of the 21st Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Ntrem — Pardubice, Czech Republic — 2018 — P. 1112-1116.

УДК 547.853.7, 544.431.24

Федорченко С.И., Юдин Н.В., Капустина С.И.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСТОТЫ СОКРИСТАЛЛОВ ОКТОГЕН/ГНИВ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В БЛИЖНЕЙ И СРЕДНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

Федорченко Сергей Иванович, аспирант кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева,

Юдин Николай Владимирович, к.х.н., доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: yudin@gctu.ru;

Капустина Светлана Игоревна, обучающаяся кафедры химии и технологии органических соединений азота РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Разработан метод определения содержания индивидуальных фаз 1,3,5,7-тетранитро-1,3,5,7-тетраазааизовюрцитана (октоген) и 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГНИВ) в сокристаллах ГНИВ/октоген методами инфракрасной спектроскопии в средней и ближней инфракрасной области (БИК) с использованием регрессии частных наименьших квадратов (PLS) и регрессии основного компонента (PCR).

Ключевые слова: октоген, ГНИВ, сокристаллы, инфракрасная спектроскопия, ближний инфракрасный диапазон, регрессия частных наименьших квадратов (PLS), регрессия основного компонента (PCR).

DETERMINATION OF THE PURITY OF HMX/HNIW COCRYSTALS BY FT-MIR AND FT-NIR SPECTROSCOPY

Yudin N.V., Fedorchenko S.I., Kapustina S.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

A new method has been developed for determining the content of free octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine (HMX) and 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (ГНИВ) in the HMX/ГНИВ cocrystal by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), in the regions MIR (mid infrared) and NIR (near infrared) with PLS and PCR regression.

Keywords: HMX, HNIW, cocrystals, infrared spectroscopy,; near infrared, mid infrared, PLS, PCR.

Перспективным методом изменения свойств энергетических материалов (ЭМ) является получение их сокристаллов которые могут наследовать свойства составляющих их индивидуальных веществ. Для 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (ГНИВ) описаны сокристаллизаты со многими веществами, среди которых следует выделить сокристаллы ГНИВ/октоген (молярное соотношение компонентов 2:1) как имеющие наиболее высокие детонационные характеристики. Впервые они описаны в работе [1] где авторами показано что, обладая хорошими параметрами детонации такие сокристаллы менее чувствительны к удару, чем ГНИВ. Впоследствии их свойства и методы получения изучены в работах [2,3].

Сокристаллы ГНИВ/октоген образуются путем совместной кристаллизации ГНИВ и НМХ из растворителей и важным вопросом является контроль степени превращения и определения содержания сокристаллов и индивидуальных октогена и ГНИВ. Такой анализ может быть проведен только с использованием методов, которые могут исследовать твердые тела так как при растворении структура кристалла разрушается. Традиционно в этих целях можно использовать ИК-спектроскопию, Рамановскую спектроскопию и методы рентгеновской дифракции. Из них ИК-спектроскопия является самым простым и

доступным методом в том числе и по причине широкой распространенности оборудования. Следует отметить быстрое развитие ближней инфракрасной спектроскопии (БИКС), этот метод анализа активно развивается для использования в фармацевтической и пищевой промышленности [4,5]. Его преимущества включают наличие спектрометров, подходящих для линейного контроля в производстве, возможность регистрации спектра в толстом слое вещества и через стеклянные и тонкие полимерные барьеры. Таким образом, возможности БИКС представляет интерес и в области анализа ЭМ.

Количественный анализ с помощью спектроскопии, в ближнем и среднем диапазоне, известен уже давно и реализован в нескольких коммерческих решениях. Примеры использования такого метода для энергоёмких веществ можно найти в [6], где были проведены исследования для определения состава смесей октоген/гексоген и полиморфной чистоты ГНИВ.

Цель нашей работы - изучить возможность количественного определения степени превращения смеси ГНИВ и НМХ в сокристаллы методом ИК-спектроскопии.

Для получения сокристаллов ГНИВ/октоген использовался модифицированный метод Болтона [1]. Полученные нами сокристаллы имеют правильную форму ромбических пластин и размер

10-30 микрон. Их исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии показало наличие одного экзотермического пика на кривой ДСК при 243°C (10°/мин), что соответствует опубликованным данным [3].

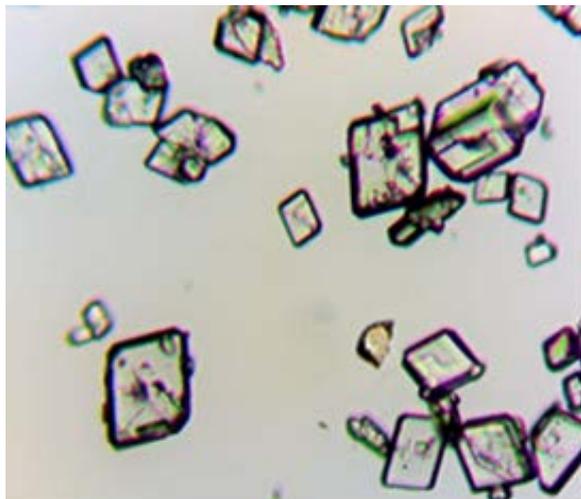


Рис. 1. Микрофотография сокристаллов ГНИВ/октоген

Анализ ИК спектров механической смеси ϵ -ГНИВ с β -октогена и сокристаллизата ГНИВ/октоген показал, что значительные изменения происходят в области валентных колебаний связи С-Н (3000 - 3060 см^{-1}) и их первом обертоме (5900 - 6100 см^{-1}), исчезает пик при 3017 см^{-1} и образуется при 3033 см^{-1} . Изменяются асимметричные колебания нитрогрупп (1540 - 1640 см^{-1}), область отпечатка пальцев и комбинированные колебания (4100 - 4500 см^{-1}), рис. 2.

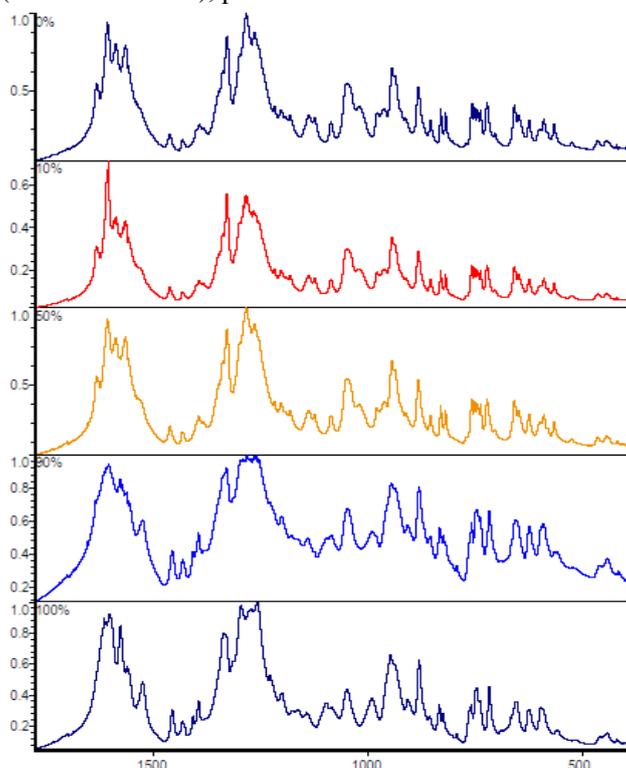


Рис. 2. Сравнение ИК-спектров ИК спектров механической смеси ϵ -ГНИВ с β -октогена и сокристаллов ГНИВ/октоген (в % указано содержание сокристаллов ГНИВ/октоген)

Для количественного определения содержания сокристаллов и чистых фаз ϵ -ГНИВ и β -октогена использовали ИК-спектры, полученные тремя методами: спектры пропускания, спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и спектры диффузного отражения. Во всех случаях наилучшие результаты были получены с использованием регрессии основного компонента (PCR). При использовании спектров пропускания учитывали четыре области ИК спектра: область валентных колебаний связи С-Н (3000-3060 см^{-1}), область асимметричных колебаний нитрогрупп (1540 - 1640 см^{-1}), область отпечатков пальцев (680-840 см^{-1}) и область составных колебаний (4100 - 4500 см^{-1}). Разница между фактическими и прогнозируемыми значениями не превышала 2,5%. При использовании только области 4100-4500 см^{-1} ошибка увеличивается до 5%. Это связано с высоким уровнем шумов данным диапазоне. Для регистрации качественного спектра пропускания в диапазоне 8000-4000 см^{-1} требуется в 5-10 раз большая концентрация соединения в бромиде калия или большая толщина таблетки по сравнению с областью среднего ИК. Однако для таких образцов спектры не могут быть записаны в средней ИК области. Тем не менее, эксперимент показывает возможность использования области БИК для количественного анализа сокристаллов.

Для спектров НПВО лучшие результаты получены при использовании двух областей: колебаний С-Н и асимметричных колебаний нитрогрупп. Результат измерения близок к полученному с использованием спектров пропускания. Коэффициент корреляции 0,9983, ошибка измерения не превышает 4%. Таким образом, ИК-спектры сокристаллов, зарегистрированные с помощью НПВО, пригодны для количественного анализа. Этот метод измерения позволяет упростить подготовку проб и сократить время, необходимое для анализа.

Спектроскопия диффузного отражения также использует простую подготовку образца и может использоваться как в области БИК, так и в средней ИК области. В случае таких спектров оптимальным оказалось использование пяти областей: колебаний С-Н связи (2900 - 3200 см^{-1}), первых обертонов валентных колебаний С-Н связи (5900 - 6100 см^{-1}), асимметричных колебаний нитрогрупп (1500 - 1700 см^{-1}), области отпечатков пальцев (600 - 840 см^{-1}) и области составных полос (4100 - 4500 см^{-1}). Коэффициент корреляции заметно меньше, чем при использовании спектров пропускания и НПВО - 0,9935, ошибка составляет до 7%. Таким образом, при использовании спектроскопии диффузного отражения точность количественного анализа ниже, чем в режиме пропускания и НПВО.

Исходные α -, β -, γ - и ϵ -ГНИВ был синтезирован в соответствии с известными методиками. Полиморфная чистота была подтверждена ИК-спектроскопией. Мелкодисперсный октоген готовили осаждением из раствора в диметилсульфоксиде в изопропанол. Механическую

смесь β -октогена и ϵ -ГНИВ в молярном соотношении 2: 1 получали путем смешивания компонентов в агатовой ступке. Смеси, содержащие сокристаллы и индивидуальные ϵ -ГНИВ и β -октоген в молярном соотношении 2:1 также получали смешиванием сокристаллов и предварительно приготовленной смеси β -октогена и ϵ -ГНИВ.

Спектры пропускания регистрировали для прессованных образцов в бромиде калия ($\sim 3\%$ вещества в KBr, толщина ~ 100 мкм) на спектрометре FTIR ThermoNicolet iS-50. Спектральный диапазон регистрации составляет $7800 - 400 \text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , число сканирований - 64.

Спектры диффузного отражения были получены на спектрометре FTIR Shimadzu IRPrestige-21 с приставкой DRS-8000. Перед анализом вещество измельчали в агатовой ступке. Спектральный диапазон регистрации составляет $7800 - 400 \text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , число сканирований - 64.

Спектры нарушенного полного внутреннего отражения НПВО были получены на FTIR-спектрометре Nicolet iS50 на кристалле алмаза. Вещества использовались без дополнительного измельчения. Диапазон спектральной регистрации $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1} , количество сканирований - 32.

Обработка данных проводилась с использованием программного обеспечения ThermoScientific TQ Analyst и ThermoScientific OMNIC.

ИК-спектры механической смеси ϵ -ГНИВ с β -октогеном, и сокристаллов ГНИВ/октоген значительно различаются, что позволяет использовать качественные и количественные методы определения степени превращения при сокристаллизации. Основные различия проявляются в областях валентных колебаний связи C-H ($3000 - 3060 \text{ см}^{-1}$), в их первом обертоме ($5900 - 6100 \text{ см}^{-1}$),

асимметричных колебаниях нитрогрупп ($1540 - 1640 \text{ см}^{-1}$), областях отпечатков пальцев и составных полос ($4100 - 4500 \text{ см}^{-1}$). Наилучшие результаты анализа получены с использованием метода регрессии основного компонента (PCR).

Авторы выражают благодарность Кондаковой Н.Н. и Ильичевой Н.Н. за проведение ДСК анализа.

Список литературы

1. Bolton O., Simke, L. R., Pagoria, P. F., Matzger A. J. High Power Explosive with Good Sensitivity: A 2:1 Cocrystal of CL-20/HMX // Cryst. Growth Des – 2012. Vol. 12. - P. 4311–4314.
2. Herrmannsdörfer D, Herrmann M, Heintz T. New approaches to the CL-20/HMX cocrystal a less sensitive high power explosive // 46th International Annual Conference of ICT. (June 23 - 26, 2015) Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Karlsruhe, Germany, - 2015. –P. 107.1-107.9
3. Chongwei An, Hequn Li, Baoyun Ye, Jingyu Wang Nano-CL-20/HMX Cocrystal Explosive for Significantly Reduced Mechanical Sensitivity // Journal of Nanomaterials – 2017. Vol. 2017. – P 7 pages
4. Heinz W. Siesler, Yukihiro Ozaki, Satoshi Kawata, Michael H. Heise Near-Infrared Spectroscopy. Principles, Instruments, Applications. Edition 1 // John Wiley & Sons - 2017 - 361 p.
5. Jamrógiewicz Marzena. Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis – 2012. Vol. 66. – P. 1-10
6. Jun-Hyung Kim, Young-Chul Park, Yoo-Jin Yim, Jeong-Sik Han. Crystallization Behavior of Hexanitrohexaazaisowurtzitane at 298 K and Quantitative Analysis of Mixtures of Its Polymorphs by FTIR // Journal of Chemical Engineering of Japan – 1998. Vol. 31. № 3. - P. 478—481.

УДК 662.352:662.311.11

Шатохин А.А., Денисюк А.П., Сизов В.А., Шепелев Ю.Г.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРА ГОРЕНИЯ СМЕСЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ

Шатохин Алексей Анатольевич, аспирант I года кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;
Денисюк Анатолий Петрович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Сизов Владимир Александрович, ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений,
 e-mail: sizovlad@muctr.ru.

Шепелев Юрий Германович, к.т.н., доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений;

Изучено влияние углеродных материалов - многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и сажи на эффективность действия катализатора горения смеси. Показано, что в отличие от МУНТ сажа оказывает слабое влияние на эффективность действия катализатора. Возможно, это связано с тем, что углеродные нанотрубки с катализатором образуют на поверхности горения плотный и развитый каркас, на котором протекают интенсивные каталитические реакции, за счет чего увеличивается поток тепла из газовой фазы в ж-фазу.

Ключевые слова: скорость горения, катализ горения, сажа, углеродные нанотрубки.

INFLUENCE OF THE CARBON MATERIALS ON THE CATALYST ACTION EFFICIENCY OF THE PROPELLANT

Shatokhin A.A., Denisjuk A.P., Sizov V.A., Shepelev Yu.G.
 Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

Influence of carbon materials – multi-wall carbon nanotubes (MWCNT) and carbon black on the catalyst action efficiency of propellant was studied. It is shown that carbon black has a weak effect on the catalyst action efficiency unlike MWCNT. This can be due to the fact that carbon nanotubes with a catalyst are forming a dense and well-developed carbon frame on the combustion surface, on which intensive catalytic reactions take place, thereby increasing the heat flux from the gas phase to the condensed phase.

Keywords: burning rate, combustion catalysis, carbon black, carbon nanotubes.

Известно, что в катализе горения баллистических порохов (БП) различной калорийности существенную роль играет сажа [1, 2], которая увеличивает эффективность действия катализаторов, особенно в случае высококалорийных порохов. При этом сажа в индивидуальном виде [3] в количестве до 1,5% лишь слабо увеличивает скорость горения только при низких давлениях (до ~ 4 МПа). При увеличении содержания сажи скорость горения только снижается. Основная роль сажи заключается в том, что она способствует образованию на поверхности горения сажистого каркаса, на котором происходит накопление частиц катализаторов без их агломерации [1, 2]. В [4, 5] были получены данные о том, что многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают более сильным влиянием на эффективность действия катализаторов, чем сажа. Влияние углеродных наноматериалов на эффективность действия катализаторов горения смесевых композиций ранее изучено не было. Возникает вопрос, может ли сажа или МУНТ увеличивать эффективность действия катализатора при горении смесевых систем на основе перхлората аммония (ПХА), механизм горения которых существенно отличается от механизма горения баллистических порохов. В частности, протяжённость зон горения систем на ПХА значительно (в десятки раз) меньше, чем у БП. Это связано с тем, что

хлорная кислота и оксиды хлора более реакционно способны, чем оксиды азота (при горении БП).

Целью данной работы является выяснение принципиального вопроса о влиянии углеродных материалов на эффективность действия катализатора при горении смеси системы на основе ПХА. Использовали соединение железа как катализатор и следующие углеродные материалы - МУНТ российского производства марки «Таунит-М» (внешний диаметр 10-30 нм, внутренний диаметр 5-15 нм, длина не менее 2 мкм) и сажа марки УМ-76 (для сравнения).

В качестве объекта исследования выбрана модельная смесь композиция, состоящая из 80% перхлората аммония, 18% полимерного связующего, 1,5% фторопласта-4 и 0,5% стеарата кальция. После смешения компонентов масса вальцевалась при 80°C, и затем образцы получали методом проходного прессования. Скорость горения порохов определяли на бронированных образцах диаметром 7 мм и высотой ~ 15 мм в приборе постоянного давления в атмосфере азота с регистрацией времени горения датчиком давления. Точность определения скорости горения ±2%. Эффективность действия добавок оценивалась величиной $Z = U_{доб}/U_0$, где $U_{доб}$ – скорость горения образца с добавками, U_0 – скорость горения базового образца в диапазоне давления 0,5 – 6 МПа. Z_2 и Z_6 –

эффективность действия при давлении 2 и 6 МПа, соответственно.

Полученные результаты по влиянию МУНТ на эффективность действия катализатора представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

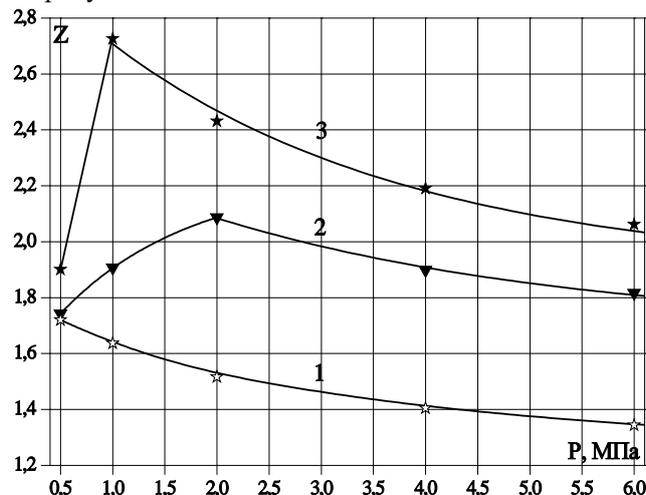


Рисунок 1 – Зависимость Z от давления образцов топлива АШ-1 с различными добавками:

1 – 2% катализатора; 2 – 2% кат. + 2% МУНТ; 3 – 2% кат. + 3% МУНТ.

Таблица 1 – Параметры горения смесевых композиций с различными добавками:

Добавка	ν (Δp , МПа)	Z_2	Z_6
Без добавок	0,67 (0,5 – 6)	-	-
2% кат.	0,56 (0,5 – 6)	1,5	1,3
2% кат. + 2% МУНТ	0,56 (2 – 6)	2,1	1,8
2% кат. + 3% МУНТ	0,52 (1 – 6)	2,5	2,1

Катализатор в индивидуальном виде относительно слабо ускоряет горение модельной композиции, при этом значение Z незначительно уменьшается с ростом давления и это приводит к снижению степени ν в законе горения $U = Bp^\nu$ от 0,67 до 0,56.

2% МУНТ заметно повышают эффективность действия катализатора, при этом зависимость Z(p) проходит через максимум при давлении 2 МПа, выше которого Z также уменьшается с ростом давления – значение ν уменьшается до 0,56.

Увеличение содержания МУНТ до 3% значительно сильнее повышает эффективность действия катализатора. Зависимость Z(p) проходит через максимум при 1 МПа, после чего с ростом давления снижается – при 1 МПа $Z = 2,7$; а при 6 МПа – 2,1. Это приводит, как и в предыдущих случаях, к снижению показателя ν в интервале давления 1 – 6 МПа от 0,67 до 0,52.

Дальнейшее увеличение содержания МУНТ не приводит к увеличению эффективности действия катализатора, к тому же образец становится хрупким и нетехнологичным.

Сравнение влияния МУНТ и сажи УМ-76 на эффективность действия катализатора представлены на рисунке 2 и в таблице 2.

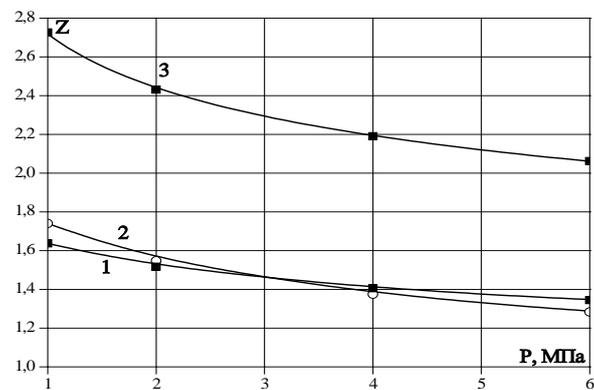


Рисунок 2 – Влияние 3% углеродных материалов на эффективность действия 2% катализатора при горении смесевой композиции: 1 – без углеродных материалов; 2 – УМ-76; 3 – МУНТ.

Таблица 2 – Влияние углеродных материалов на образцы с 2% катализатора

Углеродный материал	ν (Δp , МПа)	Z_1	Z_6
Без углеродных материалов	0,56 (1 – 6)	1,6	1,34
3% УМ-76	0,51 (1 – 6)	1,7	1,28
3% МУНТ	0,52 (1 – 6)	2,7	2,1

В отличие от МУНТ сажа оказывает слабое влияние на эффективность действия катализатора. Возможно, это связано с тем, что углеродные нанотрубки с катализатором образуют на поверхности горения плотный и развитый каркас, на котором протекают интенсивные каталитические реакции, за счет чего увеличивается поток тепла из газовой фазы в к-фазу. Такой механизм был ранее предложен для баллиститных порохов [4]. Таким образом, показано, что при горении смесевых композиций углеродные материалы, особенно МУНТ, увеличивают эффективность действия катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 021-2018.

Список литературы

1. Денисюк А.П., Демидова Л.А. Особенности влияния некоторых катализаторов на горение баллиститных порохов // Физика горения и взрыва. – 2004. – Т.40. – №3. – С.69-76.
2. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Галкин В.И. Ведущая зона горения баллиститных порохов с катализаторами // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 2. С. 32-40.
3. Денисюк А.П., Е Зо Тве, Сизов В.А. Влияние сажи на скорость и параметры волны горения высококалорийного пороха // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16, №8. с.100-105.
4. Денисюк А.П., Демидова Л.А., Сизов В.А., Меркушкин А.О. Влияние углеродных нанотрубок на закономерности горения низкокалорийных порохов // Горение и взрыв, 2017. Т.10. №1. С. 59-63.
5. Сизов В.А., Денисюк А.П., Нгуен Зюи Туан, Шведова А.В. Влияние углеродных нанотрубок на скорость горения энергонасыщенных материалов // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»: материалы II Международной научно-практической конференции: 15-17 ноября 2017, с. 155-157.

УДК 531.663: 662.411.5: 662.215.4: 662.215.5

Понафидин Р.В., Дубовик А.В.

ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ К МЕХАНИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ СМЕСЕЙ ОКФОЛА-3,5 С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ

Понафидин Роман Витальевич, обучающийся инженерного химико-технологического факультета;

Дубовик Александр Владимирович, д.ф-м.н., профессор кафедры техносферной безопасности;

e-mail: a-dubovik@mail.ru;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

Представлены результаты копровых экспериментов по удару и трению со смесями окфола-3,5 с оксидами железа и алюминия во всей области концентраций компонентов. Высокочувствительные области на зависимостях критических показателей инициирования от состава образуют широкие интервалы минимальных значений с $0,2 < \alpha < 0,8$. Установлено, что взрывы смесей связаны с фрикционным разогревом твердых частиц оксидов при их скольжении вдоль контактных поверхностей ударников.

Ключевые слова: взрывчатое вещество; удар; взрыв; чувствительность; сенсibilизация; трение.

SENSITIVITY TO MECHANICAL ACTIONS OF MIXTURES OKFOL-3.5 WITH FERRIC AND ALUMINUM OXIDES

Ponafidin R.V., Dubovik A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The results of experiments on impact and friction with mixtures of okfol-3,5 with ferric and aluminum oxides in the whole range of component concentrations are presented. Highly sensitive regions on the dependencies of the critical initiation parameters on the composition form wide intervals of minimum values with $0.1 < \alpha < 0.8$. It is established that explosions of mixtures are associated with frictional heating of solid oxide particles as they slide along the contact surfaces of the strikers.

Key words: explosive; impact; explosion; sensitivity; sensitization; friction.

Введение

Соединения металлов с кислородом (оксиды металлов) широко используются в плане создания мощных взрывчатых составов. Однако такие составы должны обладать высокой чувствительностью к механическим воздействиям. Этот вывод следует из работ И.А.Карпущина и сотр. [1], проводивших эксперименты по удару со смесями тротила с перхлоратом аммония. Они показали, что высокая чувствительность смесей связана с химическим взаимодействием продуктов распада компонентов в очагах взрыва. Пока неясно, будут ли так же активно распадаться в очагах взрыва тугоплавкие оксиды металлов.

С другой стороны Ф. Боуденом с сотр. [2] в опытах по трению установлена высокая сенсibilизирующая способность твердых частиц примесей (20%) в заряде взрывчатого вещества (ВВ). Объяснение этого эффекта сводилось к влиянию высокого фрикционного разогрева частиц между собой или с контактными поверхностями ударника (наковальни) на зажигание окружающего ВВ при ударе. Неясными остаются концентрационные пределы применимости фрикционного механизма инициирования взрыва ВВ при механических воздействиях.

В данной работе изложены экспериментальные результаты испытаний на чувствительность к удару и трению смесей флегматизированного октогена с порошками оксидов железа и алюминия во всем

диапазоне изменения концентраций компонентов, а также представлены данные рентгенографических исследований продуктов взрыва указанных смесей при ударе.

Эксперименты

В качестве базового ВВ выбран мелкодисперсный (размер частиц ~ 30 мкм) окфол-3,5, твердые компоненты – полидисперсные порошки оксида железа (гематит Fe_2O_3) с частицами размером 1-20 мкм и оксида алюминия (корунд Al_2O_3) с частицами размером 1-50 мкм. Из этих смесей под давлением 0,5 ГПа прессовались заряды в виде таблеток диаметром $2R=10$ мм различной толщины $h_0 \geq 0,1$ мм. Они помещались в испытательный прибор между двумя стальными цилиндрическими роликами $\varnothing 10 \times 10$ мм (без фасок), который устанавливался на станину вертикального копра К-44-2. Груз копра массой 10 кг наносил осевой удар по прибору со свободным истечением вещества, падая с высоты 0,5 м. Тензодатчик, установленный в испытательном приборе, фиксировал профиль давления удара, а фотодиод – радиационную вспышку в момент взрыва таблетки. Эти параметры регистрировались двухканальным цифровым осциллографом Velleman PCS-500 с полосой пропускания 50 МГц и далее обрабатывались на компьютере по специальной программе.

Полученные осциллограммы записи давления $P(t)$ снаряженного удара имели вид упругих

нагрузок с резким (со временем ~ 10 мкс) спадом давления на начальной стадии подъема P . Поскольку скорость потока энергии из копровой системы нагружения в разрушающийся заряд ВВ пропорциональна $|dP/dt|$ [3], то взрывы фиксировались именно на стадии спада P , если начальная толщина заряда h_0 была меньше некоторой критической величины h_{cr} . При $h_0 > h_{cr}$ взрывы, если они происходили, то только при повторном разрушении зарядов, толщина которых $h_1 < h_0$ заранее неизвестна и поэтому такие взрывы не учитывались. Давление разрушения и взрыва заряда $P(h_0)$ при толщине h_{cr} , называемое критическим давлением возбуждения взрыва P_{cr} , принималось в качестве величины, характеризующей процесс возбуждения взрыва при ударе [3,4]. Примечательно, что давления разрушения зарядов $P(h_0)$ хорошо описываются гиперболической зависимостью (1), следующей из теории осесимметричной деформации тонкого слоя из вязко-пластичного материала [3,4].

$$P = \sigma_0 \left(1 + \frac{2R}{3\sqrt{3}h_0} \right), \quad (1)$$

где σ_0 – механическая прочность заряда на сжатие ударом, величина которой определяется из зависимости (1). Таким образом давление $P_{кр}$ делит кривую $P(h_0)$ на область взрывов (при $P > P_{кр}$) и отказов (при $P < P_{кр}$). Описанная процедура

определения P_{cr} использовалась для характеристики чувствительности всех исследованных смесей с различным содержанием оксидов α .

Опыты по трению проводились в соответствии с ГОСТ Р 50835-95. Они ограничивались определением наиболее важного параметра чувствительности ВВ – нижнего предела кривой частоты взрывов P_f . Полученные результаты испытаний на чувствительность к механическим воздействиям зарядов смесевых ВВ представлены в Табл. 1 и на рис.1.

Обсуждение результатов экспериментов

Анализируя результаты, представленные на рис.1, отметим прежде всего подобный ход зависимостей $P_{кр}$ и P_f от состава для каждой композиции, что прямо указывает на одинаковый механизм инициирования исследуемых смесей при ударе и трении. Он действительно связан с фрикционным разогревом твердых частиц оксидов при их движении во время разрушений зарядов. Причем область сенсбилизации (минимум на зависимостях $P(\alpha)$) занимает большой интервал значений $0,2 < \alpha < 0,8$. Со стороны удара этот вывод подтверждается математическим анализом [5] картины передачи тепла от горячей частицы оксида к октогену и его воспламенения за короткое время разрушения заряда (≈ 10 мкс).

Таблица 1. Результаты экспериментов

% оксида	Смесь окфола-3,5 с Fe_2O_3			Смесь окфола-3,5 с Al_2O_3		
	σ_0 , ГПа	$P_{кр}$, ГПа	P_f , ГПа	σ_0 , ГПа	$P_{кр}$, ГПа	P_f , ГПа
0	0,121	0,73	0,372	0,121	0,73	0,372
10	0,123	0,74	0,294	0,110	0,50	0,176
20	0,161	0,62	0,137	0,100	0,45	0,137
30	0,133	0,40	0,117	0,137	0,54	0,137
40	0,142	0,48	0,088	0,133	0,52	0,196
50	0,148	0,48	0,117	0,156	0,59	0,235
60	0,192	0,63	0,068	0,182	0,59	0,235
70	0,200	0,54	0,078	0,200	0,57	0,274
80	0,322	0,73	0,078	0,267	0,71	0,313
90	0,483	1,44	0,137	0,353	1,68	1,176
100	1,5	–	–	1,3	–	–

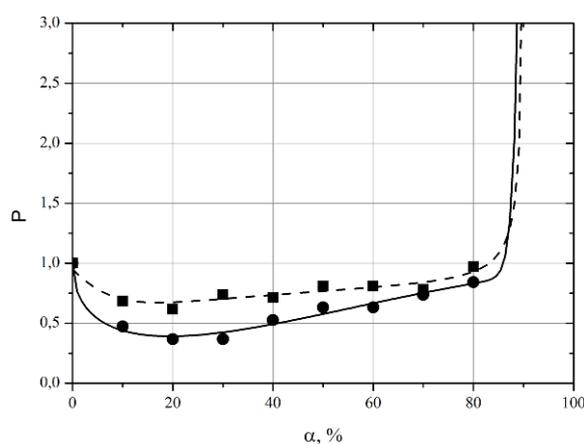
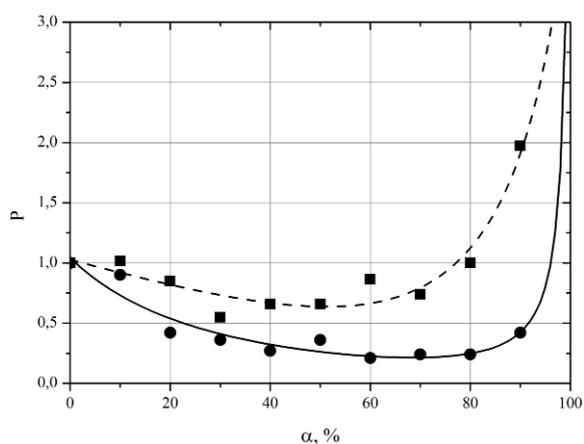


Рис. 1. Масштабированные на окфол-3,5 параметры инициирования ударом (квадраты) и трением (кружки) составов с Fe_2O_3 (слева) и Al_2O_3 (справа)

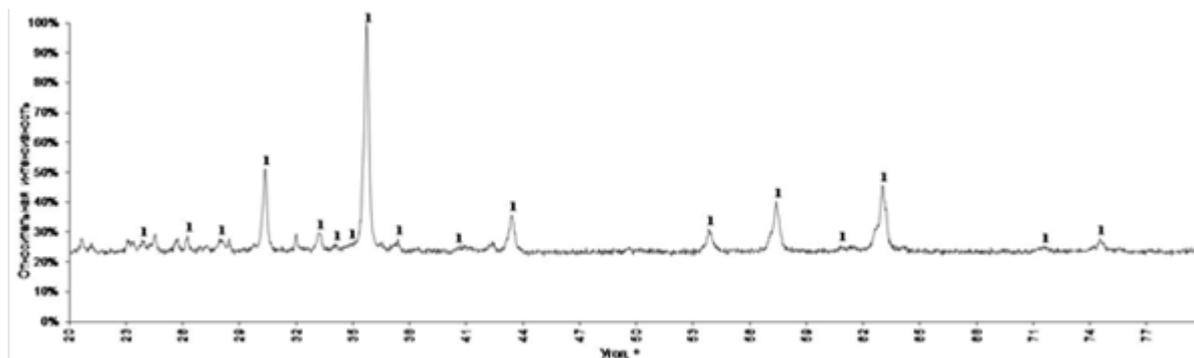


Рис. 2. Дифрактограмма рентгенофазного анализа продуктов взрыва Fe_2O_3 с окфолом-3,5. Основная кристаллическая фаза: 1 – Fe_2O_3 (PDF2 13-0458)

Для исключения возможного факта влияния химического взаимодействия между продуктами термического распада окфола и диссоциации оксидов на сенсibilизацию смесей при ударе, проведены эксперименты на копре с подрывами зарядов в ампуле сохранения продуктов взрыва. Собранные в ней продукты взрыва смеси окфола с Fe_2O_3 50/50 в виде поликристаллического порошка были предоставлены в Центр коллективного пользования РХТУ им. Д.И.Менделеева, где исследован его фазовый состав по дифракционной картине рентгеновского излучения. Съёмку дифрактограмм проводили на приборе D2 PHASER фирмы Bruker, излучение $\text{Cu K}\alpha$, фильтр – Ni, с графитовым монохроматором ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$). Режим трубки (Cu) 10 мА, 30 кВ. Диапазон значений угла 2θ – от 10 до 80°, шаг 0.02°, щель 0.6 мм, выдержка в точке – 1 сек, дискриминатор по энергиям – 0.17-0.23 кэВ. Расшифровку спектра и расчёт фазового состава осуществляли с помощью библиотеки JCPDS-ICDD с использованием специализированного программного обеспечения. Полученные данные приведены на рис.2.

Из данного рисунка видно, что в продуктах взрыва исследуемой смеси из металлосодержащих продуктов присутствует только Fe_2O_3 и совершенно отсутствует Fe. Это свидетельствует о том, что Fe_2O_3 не диссоциирует в очагах взрыва и, следовательно, отсутствует кислород, способный вступать в химическое взаимодействие с продуктами первичного распада октогена и таким образом сенсibilизировать данную смесь.

Выводы

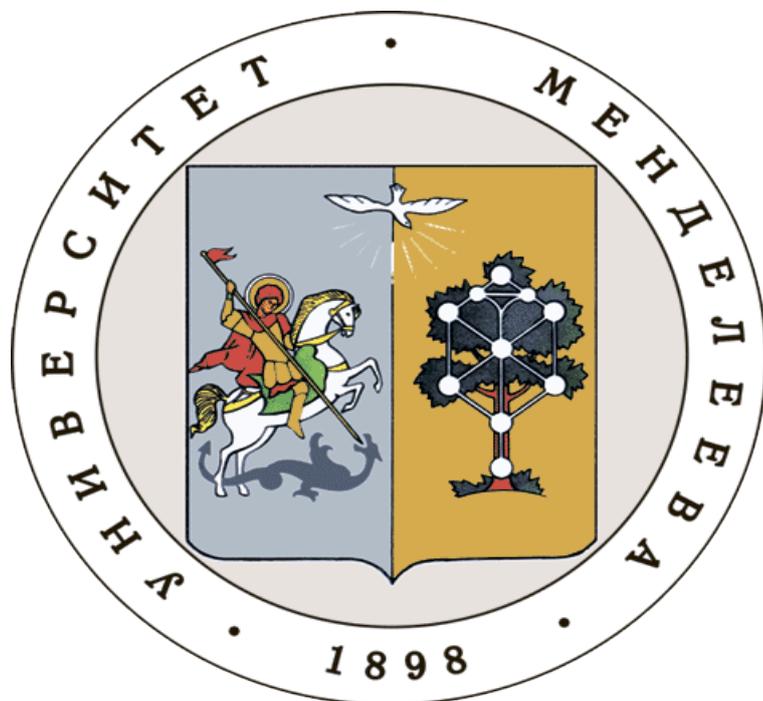
Проведенные испытания на чувствительность к удару и трению смесевых зарядов окфола-3,5 с

оксидами Fe и Al во всем диапазоне изменения концентраций компонентов обнаружили высокую сенсibilизирующую способность тугоплавких оксидов металлов, которая связана с большим фрикционным разогревом твердых частиц оксидов в момент разрушения зарядов при механических воздействиях.

Список литературы

1. В.К.Боболев, И.А.Карпунин, В.А.Теселкин. Роль химического взаимодействия компонентов при возбуждении взрыва в смесях перхлората аммония с горючим / Горение и взрыв: Материалы 3-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. – М.: Наука, 1972. – С. 515-518.
2. F.P. Bowden, A.D.Yoffe. Initiation and growth of explosion in liquids and solids. Cambridge at the University Press, 1952 [Боуден и Иоффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах / Перевод с англ. под ред. А.И. Гольбиндера – М.: Инлитиздат, 1956. – 120 с.].
3. А.В. Дубовик. Чувствительность твердых взрывчатых систем к удару. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2011. –276 с.
4. Г.Т. Афанасьев, В.К.Боболев Иницирование твердых взрывчатых веществ ударом – М.: Наука, 1968. – 176 с.
5. A.V.Dubovuk, R.V.Ponafidin. Sensitivity to impact of mixes HMX with ferric oxide / Proc. 21-th Seminar NTREM, Univ. Pardubice (Czech. Rep.), 2018. – P. 527-532.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И.
Менделеева**



При поддержке

**Российского химического
общества им. Д. И. Менделеева**



ООО «БИНАКОР-ХТ»



Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXII

№ 10 (206)

Компьютерная верстка: Зверева О.В.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
Студенческое трансферное агентство разработок и технологий (С.Т.А.Р.Т)

Адрес университета: 125047, г. Москва,
Миусская пл., д. 9