

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

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXV

№ 8

Москва
2021

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 XXXV,
У78 № 8 (243). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. – 160 с.

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

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XVII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «УССТ-2021», XXXV Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2021», 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

Содержание

Теоретическая и экспериментальная химия (органическая, общая и неорганическая, аналитическая, физическая, коллоидная и др.)

Захаров Н.А., Орлов М.А., Коваль Е.М., Шелехов Е.В., Алиев А.Д. ОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/ХИТОЗАН В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-ХИТ-H}_2\text{O}$	8
Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А. КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{H}_2\text{O/H}_2\text{O}_2$	11
Капустина А.А., Николаев А.А., Назаренко М.А., Офлиди А.И. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ.....	14
Кузнецов В.В., Балабанова О.А., Железнов Е.В., Тележкина А.В. ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОРМИАТНОМ РАСТВОРЕ ХРОМИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА	17
Захаров Н.А., Орлов М.А., Коваль Е.М., Шелехов Е.В., Киселёв М.Р. ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНЫ (Ж) НА ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-Ж-H}_2\text{O}$	21
Коптяева А.Г., Беззубов С.И. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И N-ДОНОРНЫМИ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ	24
Артемкина Ю.М., Воробьев И.Ю., Плющий И.В., Межуев Я.О., Щербаков В.В. ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОНИАНИЛИНА	28
Попов И.О., Кисель А.А., Нефёдова Н.В. АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АМИДОПИРИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЯ ГИДРОСИЛАНОВ И АНИЗОЛА	31
Ханин Д.А., Кузнецов В.В., Волков М.А. Подловченко Б.И. СИНТЕЗ РТ/ MO_2C КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	36
Акимова И.А., Трухина О.Д., Стаханова С.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРАТА N,N-ДИМЕТИЛПИРОЛИДИНА В АЦЕТОНИТРИЛЕ	40

Катина А. В., Удодов И.А. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО КОНЦЕНТРАТА КОМПЛЕКСНЫХ ХЕЛАТНЫХ МИКРОУДОБРЕНИЙ ДЛЯ ПАСЛЕНОВЫХ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР (БАКЛАЖАНЫ, ТОМАТЫ).....	43
Галимзянов Р.Р., Табаров Ф.С., Стаханова С.В., Кречетов И.С., Астахов М.В. ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННОЙ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ.....	47
Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	50
Непомнящих В.В., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Рудаков Г.Ф. О СВЯЗИ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ПОЛИМЕРА И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ	53
Пунтусова Л.А., Стаханова С.В., Лисицын А.В., Астахов М.В. РАСТВОРЫ ТЕРАФТОРОБОРАТОВ СПИРО-(1,1')-БИПИРРОЛИДИНИЯ И N,N- ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В СМЕСЯХ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРО.....	56
Левченко А.Г., Дахно П.Г., Доценко В.В. СИНТЕЗ N-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ТИОАМИДОВ ПУТЁМ N- ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ.....	60
Орлова А.А., Жилина О.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. ИОННООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОКСИДНЫХ КЛАСТЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ	63
Дахно П. Г., Левченко А. Г., Доценко В. В. ОКИСЛЕНИЕ 3,5-(А-ЦИАНОСТИРИЛ)-1,2,4-ТИАДИАЗОЛОВ ПО РАДЗИШЕВСКОМУ	66
Гузь Д.Д., Доценко В.В. СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРКОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ	70
Селивантёв Ю.М., Райтман О.А. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПИРОПИРАНОВ	73
Бовыка В.Е., Зеленев В.И., Андрийченко Е.О. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ	78
Вукайлович К., Любимов А.В., Райтман О.А. ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА.....	81

Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности.

Абаева Е.А., Аверина Ю.М., Ветрова М.А.

ПОДХОД К СОЗДАНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ 85

Алексеева Д.А., Журавлёва А.Д., Филиппова Т.Ю., Невмятуллина Х.А.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА.. 88

Белевич А.А., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КАЧЕСТВО ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ К НАНЕСЕНИЮ КОНСЕРВАЦИОННОГО СОСТАВА 91

Бывшева О.С., Коновалов А.С., Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ И КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ 94

Васильев А.С., Раннев А.Д., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ РЕВЕРСА ТОКА НА МОРФОЛОГИЮ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ 98

Ворожко В.А., Жирухин Д.А., Капустин Ю.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ВАКУУМНО-ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ 101

Дьяконова А.Н., Колчева Д.О., Невмятуллина Х.А., Кутина О.И.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТРЕБОВАНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА 104

Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВИРУЮЩЕГО РАСТВОРА НА СТРУКТУРУ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА 108

Костикова Н.А., Невмятуллина Х.А.

ПРОЕКТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА «О БЕЗОПАСНОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ» 111

Маслов М.С., Решетнёва В.А.

РАЗРАБОТКА РЕГЛАМЕНТА ПО РАБОТЕ С ОБРАЗЦАМИ, ПОСТУПАЮЩИХ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ПРИ СЕРТИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ 114

Митько Д.В., Бардина О.И., Солопчук М.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА К ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ 117

Николаева Н.В., Почиталкина И.А., Соколов В.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СЛЕЖИВАЕМОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ	120
Новоточинова А.С., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Мазурова Д.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ.....	123
Орлова К.А., Адудин И.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА.....	126
Панкратьева К.А., Зубкова О.С. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА САПОНИТОВЫХ РУД ЛОМОНОСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛМАЗОВ.....	129
Резчикова П.С., Дунаева Д.Д., Шепелев Д.А., Невмятулина Х. А. ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕВОДОВ СТАНДАРТОВ.....	131
Скрипаченко М.П., Корельштейн Л.Б., Гартман Т.Н. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИКУБИЧЕСКОЙ ИНТЕРПОЛЯЦИИ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ	134
Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А. С. ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА	139
Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А. С. ОБЗОР ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА	143
Соломатин А.С., Панкрушина А.В, Царева Е.В, Зякин В.Э., Мащенко В.И., Тарасова М.А. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО РЕЗОНАТОРА.....	147
Соломатин А.С., Панкрушина А.В, Царева Е.В, Зякин В.Э., Мащенко В.И., Тарасова М.А. ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЕМКОСТНОГО ТЕРМОДАТЧИКА	150
Степанова М.А., Невмятулина Х.А. САМООЦЕНКА ПОСТАВЩИКА МЕТОДОМ АНКЕТИРОВАНИЯ.....	153
Щербакова Е.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК В РАСТВОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ.....	156

**Теоретическая и экспериментальная химия
(органическая, общая и неорганическая,
аналитическая, физическая, коллоидная и др.)**

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Коваль Е.М., Шелехов Е.В., Алиев А.Д.

ОБРАЗОВАНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/ХИТОЗАН В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-ХИТ-H}_2\text{O}$

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр., д.31;

Орлов Максим Андреевич, студент ОЗ-30 «Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Коваль Елена Михайловна, н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Шелехов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС» Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр. 4;

Алиев Али Джавадович, к.ф.-м.н., ст.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина

РАН, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4 Москва, Россия

Разработан подход для направленного синтеза органоминеральных композитов (ОМК) на основе наноразмерного гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и природного биополимера хитозана (ХИТ) $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n]$ из водных растворов состава $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-ХИТ-H}_2\text{O}$ (25°C), определены физикохимические характеристики полученных ОМК ГА/ХИТ и установлено влияние состава ОМК на размер и морфологию нанокристаллов ГА (НКГА) в составе ОМК.

Ключевые слова: гидроксиапатит, хитозан, композит, синтез, свойства

FORMATION OF ORGANOMINERAL COMPOSITES CALCIUM HYDROXYAPATITE/CHITOSAN IN SYSTEM $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-G-H}_2\text{O}$

Zakharov N.A.^{*1}, Orlov M.A.², Koval E.M.¹, Sheleckov E.V.³, Aliev A.D.⁴

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ NITU "MISIS", Moscow, Russia

⁴ Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

The approach for synthesis organomineral composites (OMC) on the base of nanosized calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) and natural biopolymer chitosan (CHIT) $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n]$ from water solution of composition $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-CHIT-H}_2\text{O}$ (25°C) developed, physical and chemical properties OMC HA/CHIT estimated and influence of OMC composition on size and morphology of HA nanocrystals in OMC composition was established.

Keywords: hydroxyapatite, chitosan, composite, synthesis, properties

Введение

Задачи создания биосовместимых материалов для костных имплантатов на основе гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) (кристаллохимического аналога неорганической компоненты костной ткани млекопитающих) и биополимеров, моделирующих органическую компоненту природного органоминерального композита (ОМК) – костной ткани – являются на современном этапе весьма актуальными в области костного инжиниринга. Замещение природной органической составляющей нативной костной ткани (коллагена) на биополимеры – полисахариды создает определенные преимущества, связанные, например, с устранением возможных нежелательных иммунных воздействий на нативные ткани при их использовании. Одним из наиболее перспективных в этом отношении биосовместимых полимеров – полисахаридов является хитозан (ХИТ) $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n]$ – аминополисахарид, биополимер, близкий по строению к целлюлозе, обладающий волокно- и пленкообразующими свойствами.

Приведены результаты синтеза ОМК ГА/ХИТ из водного раствора в системе $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-ХИТ-H}_2\text{O}$ (25°C), идентификации продуктов синтеза физикохимическими методами и анализа взаимосвязей состав – структура – свойства.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов использовали водные растворы CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, аммиака и уксуснокислый раствор ХИТ (фирма «Fluka»). В ходе синтеза концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ составляла 0.05 моль/л; в исходных смесях выдерживались отношения $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1.633\text{-}1.7$ (в соответствии с [1]), $n_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0.0125\text{-}0.125$; значения pH находились в пределах 8-10.6. Смешанный раствор, содержащий $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_3 в реакционную смесь добавляли в последнюю очередь. Синтез проходил при интенсивном перемешивании реакционной смеси магнитной мешалкой в продолжение 14 суток.

По окончании реакции в равновесных жидких фазах определяли содержание ионов кальция (с использованием комплексонометрии) и эритрохрома

черного Т в качестве индикатора) и фосфата (хинолинмолибдатным методом) и измеряли рН. По результатам анализа жидких фаз рассчитывали мольное отношение $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ в твердых фазах. Образующиеся в ходе синтеза твердые фазы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до рН 7, высушивали на воздухе с целью получения образцов для анализа.

Результаты анализа показали, что в продуктах синтеза состав неорганической фазы не зависит от количества, введенного ХИТ и определяется отношением $n_1 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ и значением рН реакционной среды (табл.1). Как видно,

незначительный избыток кальция (n_1) обеспечивает образование ГА с соотношением $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$ в твердой фазе, равным 1.67. Увеличение содержания ХИТ ($n_2 = 0,0125-0,125$) при синтезе приводило к незначительному росту количества ионов Ca^{2+} в равновесной фазе (0,00145-0,0015г-ион/л) (дефицитность по кальцию продуктов синтеза).

Результаты химического анализа (ЭМАЛ-2; NCH – анализатор ЕА 1108, фирма Карло Эрба) подтверждают наличие в продуктах синтеза химических элементов неорганической и органической составляющих ОМК ГА/ХИТ (табл. 2).

Таблица 1. Остаточные концентрации, рН и состав твердых фаз в системе $\text{CaCl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -ХИТ- NH_3 - H_2O (25°C)*

№	n_1	n_2	рН	Найдено в растворе г-ион/л·10 ³		Рассчи- тано в тв. фазе, n_3	Состав твердой фазы
				Ca^{2+}	PO_4^{3-}		
1	1,7	0,0125	10,5	1,5	отсут.	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.075$ ХИТ· 5.7 H_2O
2	1,7	0,0167	10,6	1,45	-	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.1$ ХИТ· 6.3 H_2O
3	1,7	0,0334	10,6	1,45	-	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.2$ ХИТ· 7.5 H_2O
4	1,7	0,062	10,5	1,5	-	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.37$ ХИТ· 6.4 H_2O
5	1,7	0,0833	10,5	1,45	-	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.5$ ХИТ· 5.9 H_2O
6	1,7	0,125	10,6	1,5	-	1,67	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}) \cdot 0.75$ ХИТ· 7.4 H_2O
							$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

*В исходных смесях: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 0,05$ моль/л.; $n_1 = \text{CaCl}_2 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $n_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4 / (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. В твердых фазах $n_3 = \text{Ca}^{2+} / \text{PO}_4^{3-}$.

Таблица 2. Результаты химического анализа продуктов синтеза.

Состав твердой фазы	Содержание, масс. %					
	Ca	P	ОН	H_2O	ХИТ	Потеря массы
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.075$ ХИТ· 5.7 H_2O	35.52	16.81	2.46	9.47	1.02	10.49
	35.53	16.82	2.46	9.44	1.02	10.46
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.1$ ХИТ· 6.3 H_2O	35.84	16.03	2.34	9.57	5.13	14.70
	35.83	16.02	2.34	9.61	5.13	14.74
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.2$ ХИТ· 7.5 H_2O	35.80	16.61	3.04	9.16	1.08	10.24
	35.80	16.61	3.04	9.16	1.08	10.24
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.37$ ХИТ· 6.4 H_2O	35.34	16.40	3.0	10.00	1.42	11.42
	35.33	16.40	3.0	10.00	1.40	11.40
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.5$ ХИТ· 5.9 H_2O	34.15	15.85	2.90	11.63	2.75	14.38
	34.80	15.87	2.91	11.48	2.79	14.27
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}) \cdot 0.75$ ХИТ· 7.4 H_2O	33.99	15.77	2.88	9.75	5.05	14.80
	33.98	15.77	2.88	9.77	5.06	14.82
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	33.65	15.61	2.85	8.88	6.78	15.66
	33.64	15.61	2.85	8.91	6.76	15.67

В итоге, изученные условия синтеза в системе $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-ХИТ-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (25°C) при $n_1 = 1.67\text{-}1.7$ и $n_2 = 0.0125\text{-}0.125$ и значениях pH в области 10.5-10.6 позволили синтезировать ОМК ГА/ХИТ составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{ХИТ} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0.075\text{-}0.75$, $y = 5.7\text{-}7.5$ (табл. 1). Синтезированные фазы образовывали после декантирования клейкие массы,

которые, высыхая на воздухе, превращались в субстанцию, сходную по твердости с керамикой.

Результаты рентгенофазового анализа (ДРОН-4, $\text{Cu K}\alpha$ – излучение) свидетельствуют об образовании нанокристаллического ГА в составе ОМК ГА/ХИТ (табл. 3).

Таблица 3. Кристаллографические и морфологические характеристики НКГА в составе ОМК ГА/ХИТ.

Состав продуктов синтеза	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Размер блока Коши, нм	
			$\parallel C$	$\perp C$
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.075 \text{ ХИТ} \cdot 5.7 \text{ H}_2\text{O}$	9,426	6,883	33,1	15,3
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.2 \text{ ХИТ} \cdot 7.5 \text{ H}_2\text{O}$	9,430	6,883	28,2	12,7
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.37 \text{ ХИТ} \cdot 6.4 \text{ H}_2\text{O}$	9,430	6,885	33,7	18,7
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0.5 \text{ ХИТ} \cdot 5.9 \text{ H}_2\text{O}$	9,426	6,884	27,8	14,6
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	9,426	6,882	27,7	13,1
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (1000°C)	9,420	6,880	-	-
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [5]	9,418	6,884	-	-

Заключение

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности направленного синтеза в системе $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-ХИТ-H}_2\text{O}$ (25°C) ОМК ГА/ХИТ составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{ХИТ} \cdot y \text{ H}_2\text{O}$, где $x = 0.075\text{-}0.75$, $y = 5.7\text{-}7.5$ с регулируемыми в ходе синтеза составом ОМК, размерами и морфологией НКГА.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Список литературы

- Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. и др. Изучение условий образования гидроксипатита в системе $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ //Журн. неорганич. химии. 1992. Т.37. №4. С.881-388.

УДК 544.142.4

Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А.

КВАНТОВО-ТОПОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ H₂O/H₂O₂

Артоболевский Сергей Владимирович – бакалавр 3-го года обучения факультета естественных наук; sergey.artobolevskiy@mail.ru

Махров Денис Евгеньевич – бакалавр 3-го года обучения факультета естественных наук;

Алаторцев Олег Александрович – бакалавр 3-го года обучения факультета естественных наук;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе представлены итоги масштабного сравнительного анализа изоморфных кристаллогидратов и пероксосолюватов органических соединений. На основе данных Кембриджской базы структурных данных и методов молекулярного моделирования выяснены основные закономерности структуры сеток водородных связей в многокомпонентных органических кристаллах. Рассмотрена возможность использования молекулярного электростатического потенциала для оценки способности активных центров к формированию сильных нековалентных взаимодействий.

Ключевые слова: кристаллогидраты, пероксосолюваты, водородные связи, молекулярные кристаллы, расчеты методами ТФП.

QUANTUM-TOPOLOGICAL EXPLANATION OF THE FORMATION OF VARIOUS TYPES OF MULTICOMPONENT H₂O/H₂O₂ CRYSTALS

Artobolevskii S.V., Makhrov D.E., Alatorsev O.A

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

The work presents the results of a large-scale comparative analysis of isomorphic crystallohydrates and peroxosolvates of organic compounds. Based on the data from the Cambridge Structural Database and molecular modeling approaches, the main patterns of the structures of hydrogen bonds networks were established. The possibility of using molecular electrostatic potential in order to evaluate the ability of active centers to form strong non-covalent interactions was considered.

Key words: crystallohydrates, peroxosolvates, hydrogen bonds, molecular crystals, DFT computations.

Современные методы квантовой химии и молекулярной динамики позволяют изучать физико-химические свойства самых разнообразных систем. Наибольший интерес, вне всякого сомнения, представляют структуры, нашедшие применение в медицине и промышленности. Примерами таковых могут служить многочисленные органические молекулярные кристаллы, широко используемые в фармацевтике. Расчёты и экспериментальные данные показывают, что зачастую состав таких кристаллов значительно осложняется: на практике вместо гетеродимеров реализуются структуры, содержащие воду или иные включённые молекулы.

Многие подобные соединения зачастую представляют особую практическую ценность. К примеру, пероксид водорода, являясь ближайшим гомологом воды, представляет собой одну из наиболее значимых биологически активных молекул. Благодаря малым размерам и исключительным способностям образовывать водородные связи она легко может проникать в практически любые живые структуры. Это приводит к тому, что она, к примеру, несет сигнальные функции в клетках. Следует отметить, что пероксосолюваты (твёрдые аддукты пероксида водорода), не содержащие связей металл-пероксид, могут явиться простейшими модельными веществами для многих биохимических процессов, поскольку именно водородные связи пероксида с

органическими коформерами полностью определяют их образование и стабильность. С другой стороны, кристалличность пероксосолюватов даёт нам возможность использовать рентгенодифракционные методы для исследования природы водородных связей и топологических свойств кооперативных сеток водородных связей в этих соединениях [1].

Для сравнения свойств многокомпонентных органических кристаллов, содержащих молекулы воды и пероксида водорода, нами были рассмотрены более двухсот различных структур, представленных в Кембриджской базе кристаллографических данных. Было всесторонне анализировано распределение числа кристаллов по количеству донорных (DH) и акцепторных (AH) связей, образованных молекулами воды и пероксида водорода. Полученные результаты демонстрируют следующие тенденции (рис.1). Во-первых, для кристаллогидратов характерно наличие не более двух донорных и акцепторных связей, образованных молекулой воды; возможно полное отсутствие акцепторных связей. Во-вторых, заметим, что вода способна образовывать структуры даже с тремя донорными водородными связями, что не свойственно пероксиду водорода. Для пероксосолюватов доминируют структуры с двумя донорными и полным отсутствием акцепторных связей, образованных молекулой пероксида водорода. Для более детального рассмотрения структурных

особенностей сеток водородных связей перексосольватов и кристаллогидратов, а также причин, вызывающих данные закономерности, нами были отдельно изучены две пары подобного рода кристаллов.

Основой для первой пары структур послужила 2-аминоникотиновая кислота (2AmNic) – модельный

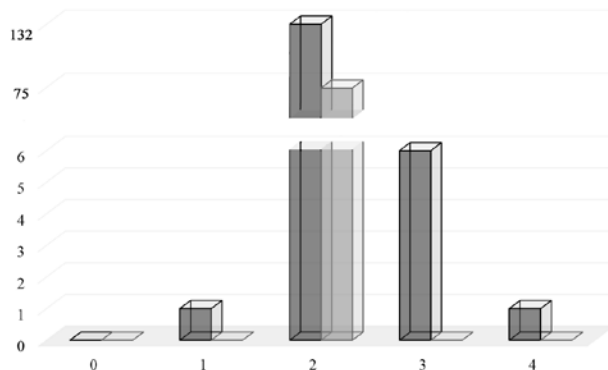


Рис.1. Число донорных (слева) и акцепторных (справа) связей, образуемых молекулами воды (темно-серый) и пероксида водорода (светло-серый)

объект, воспроизводящий структурные свойства некоторых лекарственных соединений [2]. Кристаллы 2-аминоникотиновой кислоты с малеиновой кислотой (Mle) и пероксидом водорода были получены в лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (рис. 2).

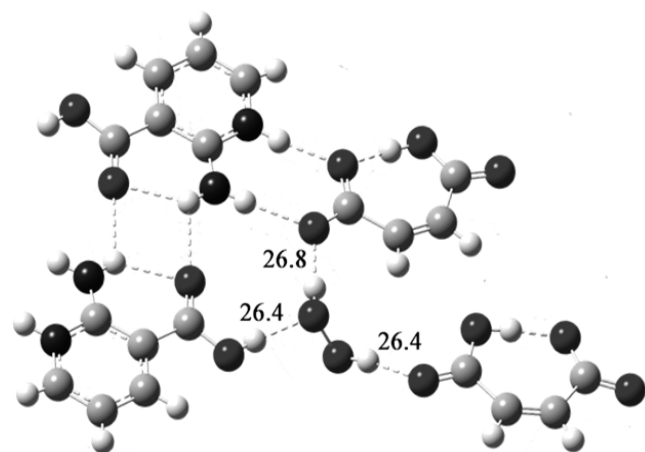
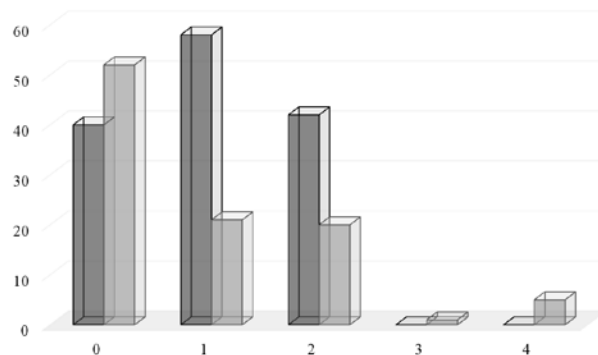


Рис.2. Перексосольват «2AmNic + Mle + H₂O₂»

Сравнительный анализ перексосольватов и кристаллогидратов 2-аминоникотиновой кислоты с малеиновой кислотой указывает на следующую закономерность: акцепторные связи, образуемые молекулой H₂O, сильнее аналогичных у H₂O₂. В случае донорных связей закономерность имеет обратный характер (табл.1).

Следующей парой кристаллов, рассмотренных нами, стали соединения нитрофурантоина (NFNT) – противомикробного средства широкого спектра действия (рис. 3).

Как и в случае кристаллов предыдущей серии, все длины, а, как следствие, энергии водородных связей, были установлены по данным рентгеноструктурного анализа (табл.2). Заметим, что в данном случае наблюдается аналогичная тенденция: вода образует более сильные акцепторные Н-связи. Сравнительный анализ донорных свойств молекул затрудняется наличием большого числа бифуркатных водородных связей. Таким образом, обе пары структур подтверждают закономерность, отмеченную ещё в рамках анализа Кембриджской базы

кристаллографических данных. Помимо формулы Розенберга нами использовался подход, основанный на квантово-топологическом описании молекулярных кристаллов.

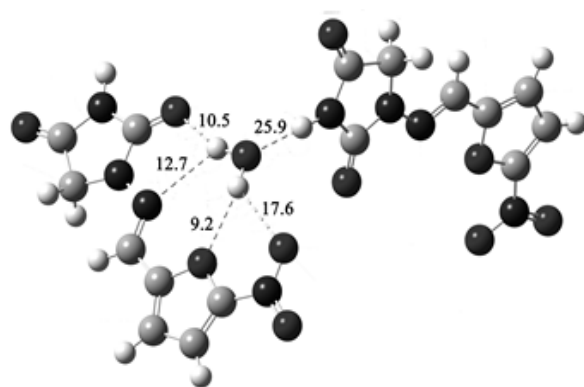


Рис. 3. Кристаллогидрат «NFNT + H₂O»

Использование всех прочих эмпирических методов оценки энергии водородных связей, в том числе – формулы Иогансена, основанной на частоте валентных ОН-колебаний, приводит к аналогичным закономерностям.

Развитая Бейдером теория атомов в молекулах позволяет исследовать широкий спектр свойств, так или иначе связанных с электронной плотностью. Несомненным плюсом можно считать тот факт, что некоторые из них (в том числе – сама электронная плотность и ее лапласиан) могут быть вообще говоря оценены экспериментально.

Как известно, помимо геометрических параметров, энергия водородных связей определяется электростатическим взаимодействием, компенсирующим отталкивание Паули. В соответствии с этим фактом в качестве критерия, свидетельствующего о донорных/акцепторных свойствах активного центра, нами был рассмотрен

молекулярный электростатический потенциал (МЭП). Ниже представлены распределения МЭП для молекул воды и пероксида водорода (рис. 4). Как видно, область локализации неподеленных электронных пар на атоме кислорода воды является

значительно более сильным нуклеофильным аттрактором, что, вероятно, и объясняет тот факт, что молекулам воды присущи более сильные акцепторные водородные связи.

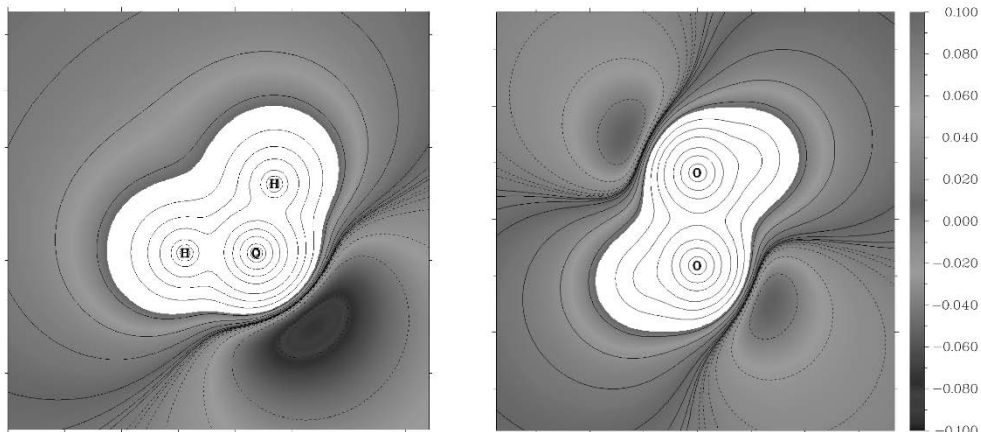


Рис. 4. Распределение молекулярного электростатического потенциала в молекулах H_2O (слева) и H_2O_2 (справа)

Расчеты проводились в дискретно-континуальном приближении по программе Gaussian16 [3] - модель PCM - с помощью функционала B3LYP/6-311++G**.

Нами был проведен масштабный сравнительный анализ кристаллогидратов и пероксосолеватов, представленных в Кембриджской базе кристаллографических данных. Детально исследованы свойства сеток водородных связей, образуемых молекулами воды/пероксида водорода в кристаллах 2-аминоникотиновой кислоты и малеиновой кислоты, а также нитрофурантоина. Подтверждена концепция метода поиска наилучших коформеров [4]. На основании данных предположений и были синтезированы кристаллы 2-аминоникотиновой кислоты с малеиновой и фумаровой кислотами, обладающие практической ценностью. Выбран дескриптор, с помощью которого возможно оценивать способность того или иного активного центра к образованию водородных связей.

Авторы выражают благодарность к.х.н., с. н. с. лаборатории 4-1 ИХР РАН, Сурову Артему Олеговичу за предоставленную возможность использования расчетного пакета Gaussian16 и д.х.н., зав. лаб. кристаллохимии и рентгеноструктурного

анализа ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Чуракову Андрею Викторовичу.

Список литературы

1. Навасардян М.А. Кристаллохимия новых пероксосолеватов и гидразиносольватов органических соединений : дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук : специальность 02.00.04 «Физическая химия. Химические науки» / М.А. Навасардян; ФГБУН ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН. — Москва, 2021. — 151 с.
2. Surov A.O., Vasilev N.A., Churakov A.V., Parashchuk O.D., Artobolevskii S.V., Alatorcev O.A., Makhrov D.E., Vener M.V. / Two faces of water in the formation and stabilization of multicomponent crystals of zwitterionic drug-like compounds // Symmetry. — 2021. — Vol. 13, no. 3. — P. 425.
3. <https://gaussian.com/>
4. Артоболевский С.В., Махров Д.Е., Алаторцев О.А., Венер М.В. Межмолекулярные нековалентные взаимодействия: обнаружение эффекта усиления водородной связи в различных гетеродимерах // Успехи в химии и химической технологии. — 2020. — Том 34. — №2. — С.71-73.

УДК 537.37;539.216.2;661.8'078.2

Капустина А.А., Николаев. А.А., Назаренко М.А., Офлиди. А.И.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЕРБИЯ(III) С ЗАМЕЩЕННЫМИ БЕНЗОЙНЫМИ КИСЛОТАМИ

Капустина Анна Андреевна – аспирант 1-го года обучения кафедры физической и коллоидной химии; «Южный Федеральный Университет», Россия, Ростов-на-Дону, 344090, ул. Зорге 7. kapustina_anna@mail.ru.

Николаев Антон Александрович – аспирант 4-го года обучения кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии; ФГБОУ ВО «Кубанский Государственный Университет», Россия, Краснодар, 350040, ул. Ставропольская 149.

Назаренко Максим Андреевич – Старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии; ФГБОУ ВО «Кубанский Государственный Университет», Россия, Краснодар, 350040, ул. Ставропольская 149.

Офлиди Алексей Иванович – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии; ФГБОУ ВО «Кубанский Государственный Университет», Россия, Краснодар, 350040, ул. Ставропольская 149.

В ходе выполнения данного этапа работ, на основании детального исследования растворимости полученных ранее координационных соединений тербия(III) в хлороформе, учитывая результаты по люминесцентным характеристикам, термической устойчивости и летучести, были получены тонкие пленки для изготовления органических светодиодов на основе координационных соединений 3,4-диэтоксibenзоата тербия(III) с фенантролином, 3,5-диэтоксibenзоата тербия(III) и 2,5-диметоксibenзоата тербия(III).

Ключевые слова: координационные соединения, тонкопленочные материалы, OLED, органические светодиоды, люминесценция

PHOTOLUMINESCENCE OF THIN FILM MATERIALS BASED ON COMPLEX COMPOUNDS OF TERBIUM (III) WITH SUBSTITUTED BENZOIC ACIDS

Kapustina A.A.¹, Nikolaev. A.A.², Nazarenko M.A.², Oflidi. A.I.²

¹Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russian Federation

²Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

The article discusses the process of obtaining thin-film materials, based on a detailed study of the solubility of the previously obtained coordination compounds of terbium (III) in chloroform, taking into account the results on luminescence characteristics, thermal stability and volatility, thin films were obtained for the manufacture of organic light-emitting diodes based on coordination compounds 3,4 terbium (III) diethoxybenzoate with phenanthroline, terbium (III) 3,5-diethoxybenzoate and terbium (III) 2,5-dimethoxybenzoate.

Key words: coordination compounds, thin-film materials, OLED, organic light-emitting diodes, luminescence

Введение

В настоящее время актуальной стала задача поиска новых, менее энергоёмких источников освещения и средств отображения информации. Примером таких устройств могут служить OLED. В качестве тонкопленочного материала для OLED часто используют различные комплексы РЗЭ. Такие комплексные соединения должны обладать эффективной люминесценцией и способностью образовывать тонкопленочные покрытия. Отдельно рассматривается термостабильность и растворимость комплексного соединения, так как это обуславливает выбор методики получения покрытия [1].

Органический светоизлучающий диод – сложная многослойная структура, состоящая из тонкослойных анода, катода, эмиссионного слоя и инжектирующих и блокирующих слоёв (рис. 1).

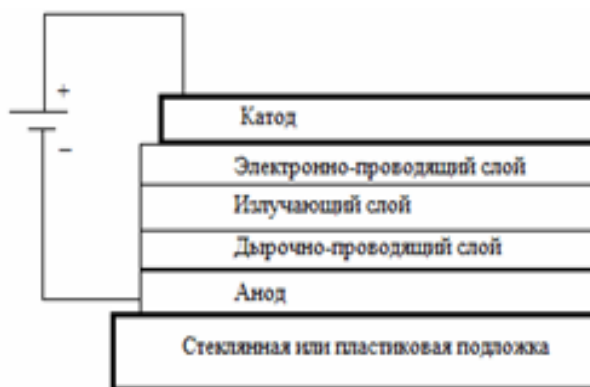


Рис. 1. Структура OLED

Необходимо отслеживать качество поверхности получаемых плёнок в каждом слое, а также соблюдать ряд требований к поверхности тонкой плёнки, таких как сплошность, равномерность, однородность, гладкость, отсутствие кристаллических вкраплений. Важной характеристикой OLED является его время жизни, которое определяется рабочим напряжением и

качеством покрытия материала люминесцентного слоя. Наименее изученными классами соединений для активного слоя в OLED являются карбоксилаты РЗЭ(III), которые могут быть использованы как эффективные люминофоры.

Экспериментальная часть

Процесс подготовки подложек проводили по методике подготовки подложек ИТО.

Раствор PVK готовили постепенным прибавлением растворителя к навеске полимера по следующей методике: вначале к 50 мг полимера приливали 2 мл хлороформа и оставляли набухать в течение 2-3 часов, контролируя уровень растворителя по предварительно сделанной отметке. Затем приливали еще 2 мл хлороформа для окончательного растворения набухшего полимера, а еще через час – доливали остаток растворителя для доведения концентрации до необходимой.

Смешанный раствор PVK:KC получали прямым смешением растворов двух веществ в необходимом соотношении. После этого раствор выдерживали в течение 1,5 часов, периодически встряхивая, для равномерного распределения допированного комплекса в матрице полимера.

Тонкие плёнки получали на установке для центрифужного полива SPIN-1200D. Перед нанесением раствора подложка помещалась на вакуумную держатель, затем были заданы следующие параметры: скорость вращения подложки (об./мин), время вращения подложки в секундах. (Таблица 1)

Определение наличия кристаллических вкраплений проводили на оптическом микроскопе. Спектры возбуждения и люминесценции плёнок были записаны с помощью спектрофотометра (Флюорат-02 «Панорама»). Возбуждение люминесценции в плёнках проводилось УФ-излучением.

Таблица 1. Параметры получения тонких плёнок

Tb(3,4DEBz) ₃ phen					Tb(3,5DEBz) ₃					Tb(2,5DMBz) ₃				
C(KC) мг/мл	PVK: KC	V (мкл)	ν (об/мин)	t (с)	C(KC) мг/мл	PVK: KC	V (мкл)	ν (об/мин)	t (с)	C(KC) мг/мл	PVK: KC	V (мкл)	ν (об/мин)	t (с)
1,00	10:1	150	1600 2500	1 19	1,00	10:1	160	1800 2800	1 19	1,00	10:1	165	1700 2000	1 19
1,11	9:1	140	1600 2500	1 19	1,11	9:1	160	1800 2800	1 19	1,11	9:1	160	1700 2000	1 19
1,25	8:1	140	1600 2500	1 19	1,25	8:1	165	1800 2800	1 19	1,25	8:1	160	1700 2000	1 19
1,43	7:1	140	1600 2500	1 19	1,43	7:1	165	1800 2800	1 19	1,43	7:1	160	1700 2000	1 19
1,66	6:1	160	1600 2500	1 19	1,66	6:1	165	1800 2800	1 19	1,66	6:1	160	1700 2000	1 19
2,00	5:1	200	2000 3000	1 19	2,00	5:1	165	1800 2800	1 19	2,00	5:1	150	1900 2200	1 19
2,50	4:1	200	2000 3000	1 19	2,50	4:1	165	1800 2800	1 19	2,50	4:1	150	1900 2200	1 19
3,33	3:1	200	2000 3000	1 19	3,33	3:1	165	1800 2800	1 19	3,33	3:1	150	1900 2200	1 19
5,00	2:1	200	2000 3000	1 19	5,00	2:1	165	1800 3000	1 19	5,00	2:1	170	2000 2500	1 19
10,00	1:1	200	2000 3000	1 19	10,00	1:1	165	1800 3000	1 19	10,00	1:1	170	2000 2500	1 19
Индивидуальное вещество		120	2000 3000	1 19	Индивидуальное вещество		120	2000 2200	1 19	Индивидуальное вещество		120	2000 2300	1 19

Заключение

В ходе работы были получены тонкие плёнки координационных соединений 3,4-диэтоксibenзоата тербия(III) с фенантролином, 3,5-диэтоксibenзоата тербия(III) и 2,5-диметоксibenзоата тербия(III) и изучена их люминесценция (рисунок 2), а так же определено оптимальное соотношение

полимер(комплекс), основанное на изучении графиков интегральной интенсивности люминесценции плёнок. (рисунок 3).

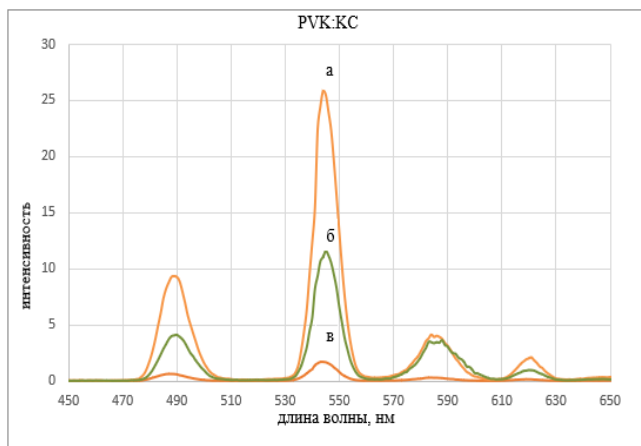


Рис. 2. Спектры люминесценции допированных тонких плёнок координационных соединений: а) $Tb(3,4DEBz)_3phen$, б) $Tb(2,5DMBz)_3$, в) $Tb(3,5DEBz)_3$

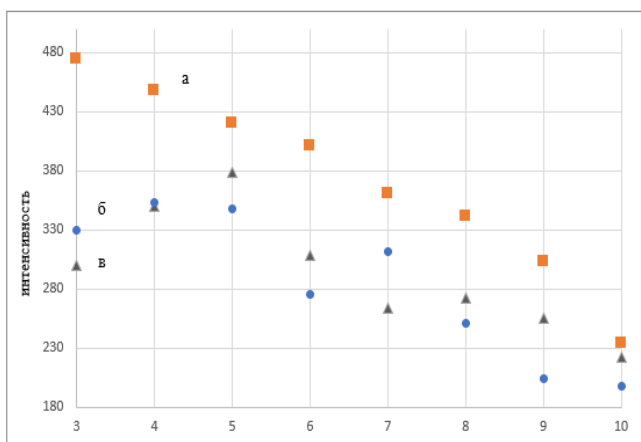


Рис. 3. Интегральная интенсивность люминесценции допированных тонких плёнок: а) $Tb(3,4DEBz)_3phen$, б) $Tb(2,5DMBz)_3$, в) $Tb(3,5DEBz)_3$

Оптимальным соотношением полимер:комплекс для полученных плёнок было выбрано соотношение 3:1, основанное на высокой интенсивности свечения плёнки и отсутствию кристаллических вкраплений и других дефектов на поверхности плёнок, которые могут привести к пробое электрического светоизлучающего диода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края в рамках научного проекта № 19-43-233003 р_мол_а

Список литературы

1. Назаренко М.А. [Электронный ресурс] //Журнал общей химии: сайт. — URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=44156098> (дата обращения 04.06.2021).

УДК 541.135.621.357.7

Кузнецов В.В., Балабанова О.А., Железнов Е.В., Тележкина А.В.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ФОРМИАТНОМ РАСТВОРЕ ХРОМИРОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Кузнецов Виталий Владимирович¹, доктор химических наук., профессор кафедры общей и неорганической химии; vitkuzn1@mail.ru;

Балабанова Ольга Алексеевна¹, магистрант 2-го года обучения кафедры общей и неорганической химии;

Железнов Евгений Валерьевич², кандидат технических наук., ведущий инженер-технолог;

Тележкина Алина Валерьевна¹, учебный мастер кафедры аналитической химии;

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

125047 Москва, Миусская пл., 9, тел.: +7 495 495 1269

2 - EKOL s.r.o., Ледеч-над-Сазавоу, Чехия

584 01 Ледеч-над-Сазавоу, ул. М. Majerové, 1152, тел.: +420 569 721 313

В статье рассмотрено изменение состава комплексных соединений, исследованное различными методами. Изменение состава комплексных соединений в электролите влияет на способность электролита к электрохимическому восстановлению. Из электролитов, содержащих полиядерные хромовые комплексы, осаждение качественных покрытий невозможно.

Ключевые слова: электроосаждение, электролиз, хром, формиат, электролит хромирования

CHANGES IN THE COMPOSITION OF COORDINATION COMPOUNDS IN THE FORMATE SOLUTION OF CHROMIUM PLATING DURING PROLONGED ELECTROLYSIS

Kuznetsov V.V., Balabanova O.A.¹, Zheleznov E.V.², Telezhkina A.V.¹

¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

125047 Russian Federation, Moscow, Miusskaya sq., 9, phone: +7 495 495 1269

²EKOL s.r.o., Ledec nad Sázavou, Czech Republic

584 01 Czech Republic, Ledec nad Sázavou, M. Majerové st., 1152, phone: +420 569 721 313

The article discusses changes in the composition of complex compounds, studied by various methods. Changes in the composition of complex compounds in the electrolyte affect the ability of the electrolyte to be electrochemically reduced. From electrolytes containing polynuclear chromium complexes, the deposition of high-quality coatings is impossible.

Key words: electrodeposition, electrolysis, chromium, formate, chromium plating electrolyte

Введение

Разработка водных электролитов хромирования на основе соединений Cr(III) – одна из актуальных задач современной гальванотехники. Такие растворы в перспективе могли бы заменить токсичные и коррозионно-активные растворы на основе оксида хрома(VI), все еще использующиеся в промышленности. Основным недостатком электролитов «трехвалентного» хромирования, разработанных к настоящему времени, является нестабильность работы, приводящая к невозможности осаждения толстых (> 10 мкм) износостойких слоев хрома. Применение хромовых покрытий, полученных из растворов на основе Cr(III) в качестве декоративных также встречает трудности, что связано с их более темным цветом по сравнению с осадками, полученными из стандартного электролита хромирования.

Указанные сложности связаны, в первую очередь, с особенностями координационной химии Cr(III). Октаэдрические комплексы трехвалентного хрома, обладающие устойчивой электронной конфигурацией d^3 , кинетически инертны в реакциях замещения лигандов. Это приводит к тому, что состав комплексов в растворах «трехвалентного» хромирования во многих случаях является

невоспроизводимых и с трудом поддается контролю. Успешное решение задачи «трехвалентного» хромирования невозможно без установления химической природы комплексных соединений, образующихся в растворе.

В настоящее время получили распространение формиатные [1], оксалатные [2] и глицинатные [3] электролиты «трехвалентного» хромирования. Строгие теоретические критерии выбора подходящего лиганда к настоящему времени не сформулированы, например, получение качественных хромовых покрытий из формиатных растворов возможно, в то время как из ацетатных растворов этого сделать не удастся. Формиатные растворы «трехвалентного» хромирования требуют проработки и через некоторое время выходят из строя, что, по-видимому, вызвано электроокислением формиат-ионов на аноде.

Целью данной работы было установление химической природы координационных соединений в формиатных растворах «трехвалентного» хромирования и определение их способности к электрохимическому восстановлению.

Экспериментальная часть

Водные формиатные электролиты для электроосаждения хрома готовили из гексагидрата

сульфата хрома(III) и формиата натрия квалификации х.ч., для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. Исходный состав использованных растворов был следующим (моль/л): $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – 0.5, HCOONa – 1.4. pH растворов поддерживали равным 2.0 ± 0.05 при помощи концентрированных растворов серной кислоты и гидроксида натрия.

Спектры поглощения исследуемых растворов получали на высокочувствительном оптоволоконном спектрофотометре AvaSpec-2048 (Avantes, USA) в видимом диапазоне в кюветах толщиной 0.1 см.

Электроосаждение хромовых покрытий проводили на поверхность предварительно подготовленных медных флажков $S = 10 \text{ cm}^2$ при плотности тока 0.12 A/cm^2 и температуре $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ в ячейке без разделения катодного и анодного пространств, $V_{\text{яч}} = 100 \text{ мл}$. В качестве анода использовали сетку платинированного титана. После проведения электролиза оценивали внешний вид полученных покрытий и определяли выход по току хрома по привесу катода.

Вольтамперометрические исследования были проведены с использованием цифрового потенциостата IPC-ProMF. Полярографические исследования были проведены с использованием ртутного каплюющего электрода (диаметр капилляра $d = 0.05 \text{ mm}$, время жизни капли $\tau = 3 \text{ s}$, массовый расход ртути $m = 1.2 \text{ mg s}^{-1}$). Электродом сравнения служил насыщенный Ag/AgCl -электрод. Циклические вольтамперограммы были получены с использованием медного электрода $S = 2 \text{ cm}^2$ при сканировании потенциала электрода от бестокового значения в катодную область со скоростью 5 мВ/с .

Для установления природы координационных соединений Cr(III) в растворе была применена масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной десорбцией/ионизацией использованием tandemного время-пролетного масс-спектрометра Bruker UltraFlex II (Germany), были проведены эксперименты без матрицы и с матрицей коричной и 2,5-дигидроксибензойной кислоты.

Для детального исследования были выбраны три раствора: 1) свежеприготовленный раствор, содержащий сульфат хрома(III) и формиат-ионы; 2) раствор после электрохимической проработки при низкой плотности тока (0.12 A/cm^2) в течение 3 часов, визуально было замечено, что качество покрытий в ходе проработки электролита существенно улучшается; 3) раствор, длительное время (1 месяц) хранившийся без проработки, который был затем проработан указанным выше способом. Получение качественных покрытий из него оказалось невозможным.

На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых растворов.

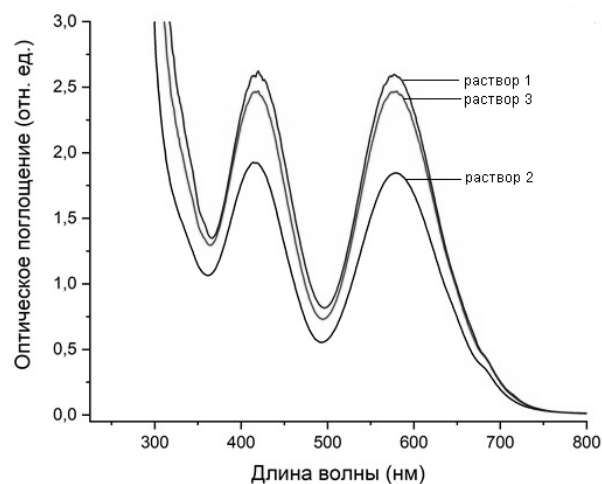


Рис. 1. Спектры поглощения исследованных растворов

Из приведенных спектров видно, что координационные соединения, существующие в исследованных растворах, имеют псевдооктаэдрическую симметрию. Наблюдаемые полосы поглощения соответствуют электронным переходам $T_{2g} \leftarrow A_{2g}$ и $T_{1g} \leftarrow A_{2g}$. Максимумы полос поглощения наблюдаются при приблизительно одинаковых длинах волн. Это связано с тем что карбоксилат- (формиат-) ионы и сульфат-ионы в водных растворах являются лигандами, создающими приблизительно одинаковое по силе кристаллическое поле.

Проработка электролита приводит к уменьшению величины поглощения в области наблюдаемых электронных переходов. Наблюдаемое уменьшение величины оптической плотности не может быть связано с уменьшением концентрации соединений Cr(III) в исследуемом растворе, поскольку количество хрома, выделившегося на катоде, было небольшим, что вызвало пренебрежимо малое изменение концентрации соединений хрома в растворе. Следовательно, наблюдаемое уменьшение величины A связано с уменьшением молярного коэффициента экстинкции комплексов Cr(III) , вызванным изменением состава комплексов в растворе. Возможно, наблюдаемый эффект связан с замещением координированных сульфат-ионов или молекул воды на формиат-ионы. Известно, что соединения Cr(II) , образующиеся при проработке электролита в прикатодной области, лабилизируют обмен лигандов у кинетически инертных комплексов Cr(III) [4]. Образующиеся формиатные комплексы являются электроактивными, и из них возможно получение качественных осадков хрома. Для электролита, хранившегося без первоначальной проработки в течение месяца, такой оптимальный, с точки зрения возможности электровосстановления, состав комплексов не достигался, и электронный спектр поглощения практически не изменился.

Более детальная информация может быть получена из масс-спектров исследованных растворов, полученных методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (MALDI) (рис.2).

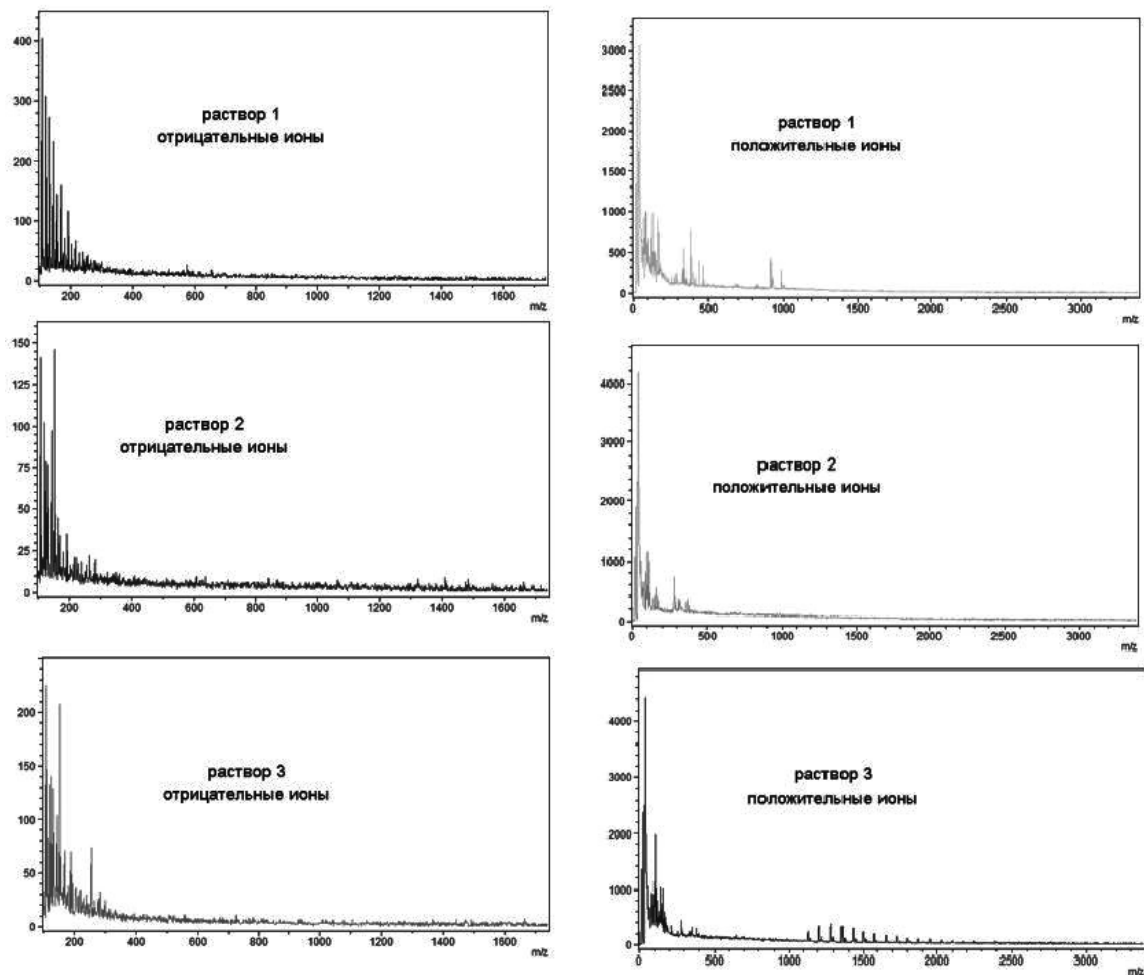


Рис. 2. Спектры MALDI формиатных электролитов хромирования

Из приведенных спектров видно, что во всех растворах преобладают положительно заряженные ионы. Доля отрицательно заряженных ионов относительно невысока, их наибольшее количество присутствует в свежеприготовленном электролите без проработки. В свежеприготовленном растворе присутствуют высокомолекулярные формы с большими значениями m/z . По-видимому, они соответствуют полимерным формам Cr(III), в которых атомы хрома связаны через сульфатные и гидроксидные мостики.

При проработке раствора на катоде образуются ионы Cr(II), которые катализируют обмен лигандов у каталитически инертных комплексов Cr(III). В результате в растворе образуются формиатные комплексы Cr(III). Значения m/z фрагментов, фиксирующихся на масс-спектрах при этом уменьшаются. Фрагмент с $m/z = 38.691$ может быть интерпретирован как $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{HCOOH})]^{3+}$, фрагмент с $m/z = 284$ – $[\text{Cr}_2(\text{HCOO})_4]^+$. Формиатные комплексы могут быть идентифицированы и на масс-спектрах отрицательных ионов. Разница значений m/z пиков 152.987 и 107.919 приблизительно соответствует 46, т.е. относительной молекулярной массе муравьиной кислоты.

В процессе длительного хранения в растворах накапливаются соединения, дающие пики на масс-спектрах в области больших значений m/z , связанные с накоплением полимерных продуктов гидролиза. В

дальнейшем эти соединения не разрушаются даже при проработке электролита и с трудом подвергаются электрохимическому восстановлению.

Согласно полярографическим данным (рис. 3) восстановление соединений Cr(III) в формиатных растворах является ступенчатым, соотношение высот предельных токов позволяет сделать вывод о маршруте электровосстановления $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(II)} \rightarrow \text{Cr(0)}$.

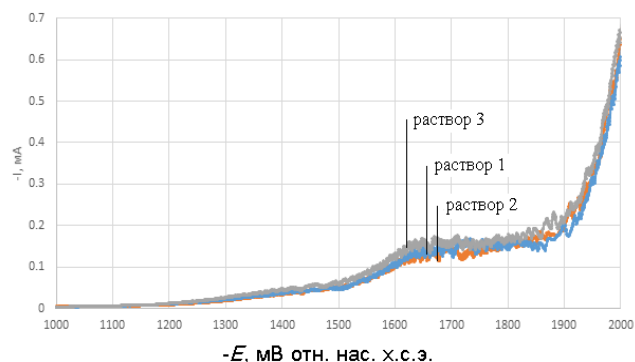


Рис. 3. Полярограммы исследованных растворов.

Для раствора 3, в котором накоплены полимерные продукты гидролиза Cr(III) разряд фона происходит при несколько менее отрицательных потенциалах, что, по-видимому, связано с облегчением выделения

водорода в присутствии полимерных комплексов Cr(III). Однако более четко различия в вольтамперометрическом поведении координационных соединений в исследуемых растворах проявляются в циклических вольтамперограммах, зафиксированных на медном электроде (рис. 4).

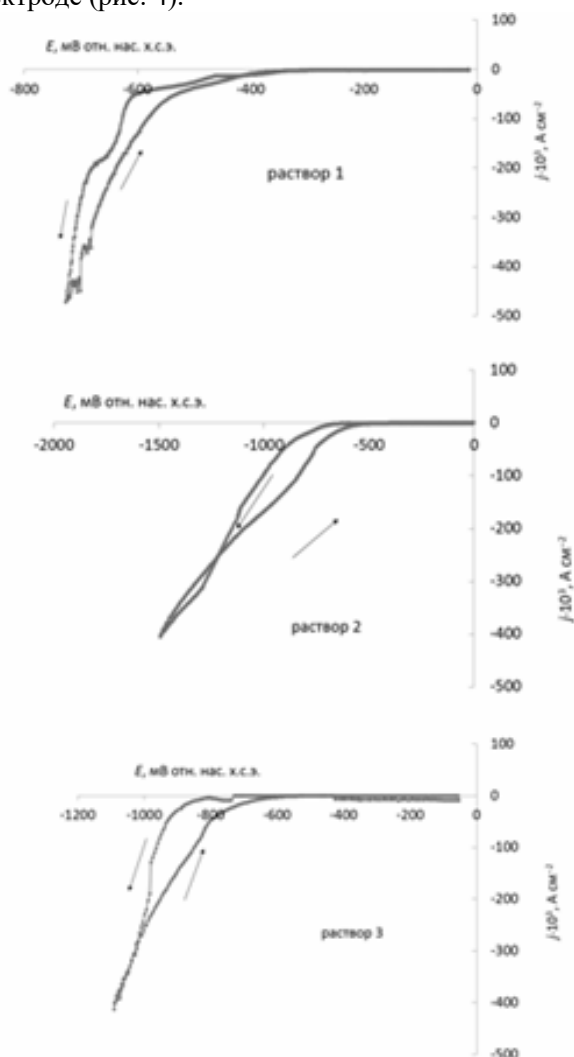


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, зафиксированные на поверхности Cu электрода. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с

В свежеприготовленном электролите не достигаются равновесный потенциал выделения металлического хрома (-0.91 В, с.в.э.), что связано с легкостью выделения водорода на медном катоде и

неспособностью полимерных форм Cr(III) к электровосстановлению. В растворе 2 (проработанный электролит, позволяющий получить осадки хорошего качества) достигаются потенциалы осаждения металлического хрома, в области которых наблюдается нуклеационная петля. В растворе 3, осаждение качественных покрытий из которого также невозможно, циклическая вольтамперограмма также смещена в сторону менее отрицательных потенциалов, что связано с невозможностью восстановления соединений Cr(III) и облегчением реакции выделения водорода.

Заключение

1. Различный состав кинетически инертных координационных соединений в растворах соединений Cr(III) влияет на их способность к электрохимическому восстановлению с образованием металлических покрытий.

2. В растворах, из которых получение качественных хромовых покрытий невозможно, присутствуют полиядерные хромовые комплексы, не способные к восстановлению. Циклические вольтамперограммы в таких растворах смещены в сторону менее отрицательных потенциалов, что приводит к замедлению (или прекращению) электрокристаллизации хрома и интенсивному выделению водорода.

Список литературы

1. V.O. Hordienko, V.S. Protsenko, S.C. Kwon. Electrodeposition of chromium coatings from sulfate-carbamide electrolytes based on Cr(III) compounds //Materials Science. 2011. - Vol. 46. №5. P. 647–652.
2. A.A. Edigaryan, V.A. Safonovb, E.N. Lubnin. Properties and preparation of amorphous chromium carbide electroplates //Electrochimica Acta. - 2002. Vol. 47. №17. P. 2775–2786.
3. А.Г. Демаков, В.В. Кузнецов, С.Е. Ляшенко. Разработка электролита для декоративного хромирования на основе соединений трехвалентного хрома //Практика противокоррозионной защиты. - 2013. Т. 70. №4. С. 46–53.
4. A. Watson, C.U. Chisholm, M.R. el-Sharif. The role of chromium(II) and chromium(VI) in the electrodeposition of chromium-nickel alloys from trivalent chromium-amide electrolytes //Trans. IMF. - 1986. Vol. 64. P. 149–153.

УДК 546.185:541.18

Захаров Н.А., Орлов М.А., Коваль Е.М., Шелехов Е.В., Киселёв М.Р.

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛАТИНЫ (Ж) НА ОСАЖДЕНИЕ ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-Ж-H}_2\text{O}$

Захаров Николай Алексеевич, д.ф.-м.н., гл. н. с., e-mail: zakharov@igic.ras.ru

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр., д.31;

Орлов Максим Андреевич, студент ОЗ-30 «Российский химико-технологический университет им. Д.И.

Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

лаборант, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Коваль Елена Михайловна, н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Шелехов Евгений Владимирович, к.ф.-м.н., ст.н.с., НИТУ «МИСиС» Москва, Россия

119991, Москва, Ленинский пр. 4;

Киселёв Михаил Романович, к.ф.-м.н., ст. н. с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.

Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4 Москва, Россия

Определены условия образования наночастиц гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) в ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и желатины (Ж) из водного раствора состава $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-Ж-H}_2\text{O}$ (25°C), содержащего 0.05; 0.1; 0.15; 0.2 мас. % Ж. Полученные в ходе синтеза органоминеральные композиты (ОМК) ГА/Ж идентифицированы методами физико-химического анализа и установлены взаимосвязи состав – структура – свойства.

Ключевые слова: гидроксиапатит, желатина, композит, синтез, свойства

INFLUENCE OF GELATIN (G) ON CALCIUM HYDROXYAPATITE PRECIPITATION FROM WATER SOLUTIONS IN SYSTEM $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-G-H}_2\text{O}$

Zakharov N.A.¹, Orlov M.A.^{1,2}, Koval E.M.¹, Sheleckov E.V.³, Kisilev M.R.⁴

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

³ NITU “MISIS”, Moscow, Russia

⁴ Frumkin Institute of physical chemistry and electrochemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Formation conditions of calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) nanoparticles in course of calcium and phosphorus salts and gelatin (G) coprecipitation from water solution of composition $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-G-H}_2\text{O}$, that contains 0.05; 0.1; 0.15; 0.2 w.% G determined. Obtained in course of synthesis organomineral composites (OMC) HA/G was identify by physical and chemical methods of analysis and composition – structure – properties connections was estimated.

Keywords: hydroxyapatite, gelatin, composite, synthesis, properties

Введение

Гидроксиапатит кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и его фосфатные производные являются аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих и являются основой для получения медицинских препаратов для изготовления костных имплантатов [1]. Существенную роль в образовании костной ткани, природного наноразмерного органоминерального композита (ОМК), играет его органическая компонента – коллаген [2]. В последние годы для моделирования состава костной ткани и процессов кальцификации нативных тканей используются биополимеры, включая природные биополимеры. Одним из наиболее перспективных для использования в этих целях биополимером является желатин (Ж), близкий по составу к коллагену костной ткани [3,4]. Ж является смесью тропоколлагеновых цепей и их фрагментов. Он содержит глицин (~27%), пролин (~16%), оксипролин (~14%), глутаминовую кислоту (~12%), аргинин (~9%), лизин (5%). Элементный состав Ж (мас. %) содержит: N – 17,5-18,8; C – 48,7-51,5; H – 6,5-7,2; S – 0,3-0,7; H₂O – ~15.

Благодаря наличию в Ж кислых карбоксильных и основных аминогрупп он имеет амфотерный характер.

Сообщается об определении условий образования наночастиц ГА (НКГА) в ходе совместного осаждения солей кальция, фосфора и желатины (Ж) из водного раствора состава $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_3\text{-Ж-H}_2\text{O}$ (25°C), содержащего 0.05; 0.1; 0.15; 0.2 масс. % Ж, получении в ходе синтеза ОМК ГА/Ж, идентификации их методами физико-химического анализа и установлении взаимосвязей состав – структура – свойства.

Экспериментальная часть

Для синтеза использовали водные растворы CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, аммиака и уксуснокислый 1% раствор Ж (тип А, фирма “Sigma”).

Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в ходе синтеза составляла 0,05моль/л. Отношение компонентов в исходных смесях: $n_1=\text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4=1.67; 1.7$. Значение pH 10.1-10.3. Содержание Ж в исходных смесях выбирали: $C_{\text{жел.}}$ (мас.%) = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2,

соответствующих продуктам синтеза с обозначениями I, II, III, IV. Условия синтеза, соотношение компонентов $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, значения pH и время перемешивания смесей (14 суток) соответствовали приведенным ранее [5]. Образовавшиеся продукты синтеза представляли собой студенистые осадки, которые отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до pH 7, высушивали на воздухе перед анализом. После высушивания на воздухе продукты синтеза затвердевали до твердости, сопоставимой с твердостью костной ткани и керамики. По окончании синтеза в равновесных жидких фазах определяли

содержание ионов кальция и фосфата, и измеряли pH. По результатам анализа жидких фаз рассчитывали молярное соотношение $n_2 = \text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ в твердых фазах. Кальций определяли комплексонометрически по методу вытеснения с использованием комплексоната цинка и эриохрома черного Т в качестве индикатора [6], фосфор – весовым хинолинмолибдатным методом. Методы физико-химического анализа включали также рентгенофазовый анализ (ДРОН-4 (Cu K α – излучение), инфракрасную спектроскопию, термический анализ (ДТГ, ДТА), электронную микроскопию (СЭМ, ПЭМ).

Таблица 1. Остаточные концентрации и состав твердых фаз в системе: $\text{CaCl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3-\text{Ж}-\text{H}_2\text{O}$ (25 $^\circ\text{C}$) *.

Обозначение	C _{жел.} в исх. смеси, %	pH	Найдено в р-ре, 10 ³ ион/л		Рассчитано в тв. фазе, n ₂	Брутто – формула
			Ca ²⁺	PO ₄ ³⁻		
ГА	-	10,2	0,1	отс.	1,67	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ·6H ₂ O
I	0,05	10,3	0,05	-	1,67	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ·xH ₂ O·yЖ
II	0,1	10,1	0,1	-	1,67	
III	0,15	10,3	1,45	-	1,67	
IV	0,2	10,3	1,5	-	1,67	

*В исходных смесях: $-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - 0,05$ моль/л; $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; В твердых фазах: $n_2 = \text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$.

Результаты анализа свидетельствуют о том, что в системе $\text{CaCl}_2-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4-\text{NH}_3-\text{Ж}-\text{H}_2\text{O}$ (25 $^\circ\text{C}$) при $n_1=1.67, 1.7$; pH 10,1-10,3 и концентрации Ж $C_{\text{жел}}=0,05 - 0,2$ мас.% в образуются ОМК ГА/Ж с брутто-формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} \cdot y\text{Ж}$.

Химический и элементный анализ синтезированных соединений показал, что выделяющиеся в твердые фазы кроме основных компонентов (кальция и фосфора), содержат также азот и углерод, входящие в состав Ж. Отметим, что при $n_1=1.67$, pH 10.2 и $C_{\text{жел}} = 0.1$ мас. % Ж наиболее осаждалась наиболее полно (процент осаждения 92)

(табл. 2). Увеличение концентрации Ж в исходной смеси ($C_{\text{жел}} = 0,15 - 0,2$ мас. %) приводит лишь к незначительному увеличению содержания желатин в композитах (табл. 2).

НКГА в составе ОМК ГА/Ж демонстрировали размытые дифрактограммы, характерные для нанокристаллов фосфатов и были вытянуты вдоль гексагональной оси *c*. С ростом содержания Ж в составе ОМК размеры НКГА лишь незначительно изменялись как в направлении оси *c*, так и перпендикулярно ей.

Таблица 2. Результаты элементного анализа содержания N, C, H в составе ОМК ГА/Ж.

Обозначение	Содержание, масс. %			Содержание Ж в ОМК ГА/Ж *	n ₃ , % **
	N	C	H		
I	0.0	2.95	0.53	3.89/5.12	76
II	1.57	5.11	0.7	8.98/9.76	92
III	1.65	5.43	0.7	9.17/13.96	65.7
IV	1.68	5.45	0.83	9.35/17.88	52.5

* – числитель – найдено, знаменатель – вычислено (при содержании в желатине в среднем 18% N); ** – n₃ – осаждение желатин из жидкой фазы в твердую, %.

Таблица 3. Кристаллографические и морфологические характеристики НКГА в составе ОМК ГА/Ж.

Обозначение	a, Å	c, Å	Размер блока Коши, нм*	
			C	⊥C
I	9,425	6,883	26,0	11,0
II	9,427	6,881	25,0	15,4
III	9,430	6,883	23,7	12,0
IV	9,426	6,878	24,5	12,4
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ·6H ₂ O	9,426	6,882	27,7	13,1

* Параллельно (||C) и перпендикулярно (⊥C) гексагональной оси C.

Колебательные спектры ИКС согласуются с результатами рентгеновского анализа, свидетельствуя об образовании карбонизированного НКГА с характерными полосами поглощения в области структурных группировок PO₄³⁻, гидроксила OH и адсорбированной воды.

Термический анализ свидетельствует об образовании устойчивого до 350⁰C продукта, теряющего органическую компоненту выше этой температуры.

Заключение

Результаты позволяют сделать вывод о возможности направленного синтеза ОМК ГА/Ж состава Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂·x H₂O·yЖ в области концентрации Ж C_{жел} = 0,15 – 0,2 мас. % с зависящими от содержания Ж структурными параметрами НКГА, формой и размерами кристаллов.

Полученные данные свидетельствуют об образовании в ходе простых для реализации синтеза и обработки полученных продуктов материалов, представляющих интерес для применения в медицинских целях в качестве костных имплантатов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОИХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

Литература:

1. Dorozhkin S. V. Biocomposites and hybrid biomaterials based on calcium orthophosphates // Biomater. –2011. - V1:1. P. 3-56;
2. Jean A., Engelmayr Jr. G. C. Anisotropic Collagen Fibrillogenesis Within Microfabricated Scaffolds: Implications for Biomimetic Tissue Engineering // Adv. Healthcare Mater. - 2012, -V. 1. P. 112–116.
3. Вейс А. Молекулярная химия желатина – М.: Пищевая промышленность. 1971. – 478 с.
4. Джафаров, А.Ф. Производство желатина – М.: Агропромиздат. 1990. – 284 с
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. - М.: Химия. - 1970. - С. 172.

УДК 546.93

Коптяева А.Г., Беззубов С.И.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ И N-ДОНОРНЫМИ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Коптяева Анастасия Геннадиевна – бакалавр 3-го года обучения факультета естественных наук; anastasya31052000@gmail.com

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

Беззубов Станислав Игоревич – к. х. н., старший научный сотрудник лаборатории кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа;

ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 31.

В данной работе представлены методики синтеза новых катионных гетеролептических комплексов иридия(III) с 2-арилбенизимидазолами и N-донорными вспомогательными лигандами. Структуры полученных соединений были исследованы методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса на различных ядрах и рентгеноструктурного анализа. Подобные комплексы могут служить перспективной основой для создания сенсibilизированных красителем солнечных батарей нового поколения.

Ключевые слова: комплексы иридия, бензимидазолы, N-донорные лиганды, ячейки Гретцеля, фотовольтаические устройства.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CYCLOMETALATED IRIIDIUM(III) COMPLEXES WITH 2-ARYLBENZIMIDAZOLES AND N-DONOR ANCILLIARY LIGANDS

Коптяева А.Г.¹, Bezzubov S.I.²

¹Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

This work describes the synthesis of the cationic heteroleptic iridium(III) complexes based on 2-arylbenzimidazoles and N-donor ancillary ligands. A series of the obtained compounds was characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffraction. Cyclometalated iridium(III) complexes can be used as a promising basis for the creation of the new dye-sensitized solar cells.

Key words: iridium(III) complexes, 2-arylbenzimidazoles, N-donor ligands, DSSC, photovoltaic.

Циклометаллированные комплексы иридия(III) представляют интерес как красители для фотовольтаических устройств [1]. Фотовольтаические устройства преобразуют энергию солнечного света в электрическую энергию. Так, например, работают традиционные кремниевые фотоэлементы. Однако изготовление кремниевых элементов сопряжено с рядом трудностей, среди которых основными являются дороговизна используемых материалов и применение энергозатратных процессов, таких как выплавка и очистка кремния. Эти неудобства приводят к необходимости поиска альтернативных технологий создания подобного рода устройств.

Относительно дешевой и экологически безопасной альтернативой кремниевым батареям стали ячейки Гретцеля, или батареи на основе красителя, обеспечивающего повышенную светочувствительность (рис. 1). Они используют принцип, похожий на органический фотосинтез: поглощение квантов света молекулами органического красителя и протекание окислительно-восстановительных реакций при облучении солнечным светом.

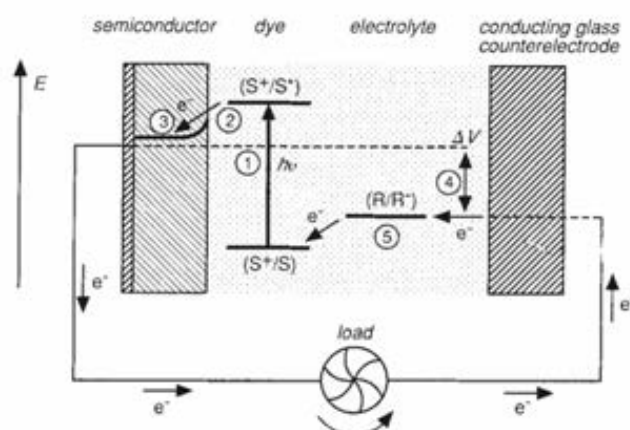


Рис. 1. Структура и схема работы ячейки Гретцеля по данным [2]

Ячейка Гретцеля состоит из трех элементов: фотоанода, фотокатода и раствора электролита, заполняющего пространство между ними. Фотокатод представляет собой проводящую стеклянную пластину, покрытую слоем катализатора восстановления (Pt или графит). Раствор электролита представляет собой окислительно-восстановительный медиатор: редокс-пару

триодид/иодид в органическом растворителе. Фотоанод представляет собой проводящую стеклянную пластину, покрытую слоем мезопористого полупроводника (диоксида титана), ковалентно связанного со слоем красителя. Для связи с поверхностью полупроводника структура красителя должна содержать лиганды с «якорными» группами (например, карбоксилат-анионы). С другой стороны, краситель отвечает за абсорбцию света и инжекцию электронов в зону проводимости полупроводника, и для этого необходимо наличие «антенных» (донорных) лигандов.

Для выяснения природы взаимодействий, протекающих в ячейке Гретцеля, предлагается получить в кристаллическом виде соли, содержащие катионы – циклометаллированные комплексы иридия(III) с указанными лигандами, и анионы – различные полииодиды. В данной работе в качестве «антенных» лигандов выбраны бром-замещенные 2-арилбензимидазолы из-за простоты их синтеза и модификации относительно других донорных лигандов, используемых в реакциях циклометаллирования [3]. В качестве вспомогательных лигандов выбраны 4,4'-дикарбокси-

2,2'-бипиридин и дипиридофеназин. Синтез таких соединений осуществляется в три стадии.

Стадия 1. Синтез 2-арилбензимидазолов (рис. 2).

1-фенил-2-(4-бромфенил)бензимидазол (А) и 1-фенил-2-(3-бромфенил)бензимидазол (Б) получали по следующей методике. После предварительной очистки *N*-фенил-*o*-фенилендиамина навеску данного вещества растворили в этаноле. К полученному раствору при постоянном перемешивании и нагревании прилили растворенную в этаноле навеску *m*-бромбензальдегида (в случае А) или рассчитанный объем жидкого *m*-бромбензальдегида (в случае Б). Навеску пиросульфита натрия растворили в небольшом количестве воды и добавили к реакционной смеси. Наблюдали изменение окраски: интенсивное желтое окрашивание, соответствующее реакции образования промежуточного соединения – основания Шиффа, – а затем обесцвечивание раствора, соответствующее его окислению. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником при постоянном перемешивании в инертной атмосфере в течение 3 часов. Полученные кристаллы белого цвета отделили от маточного раствора фильтрацией, высушили и использовали в следующей стадии. Выходы: 89% (А) и 88% (Б).

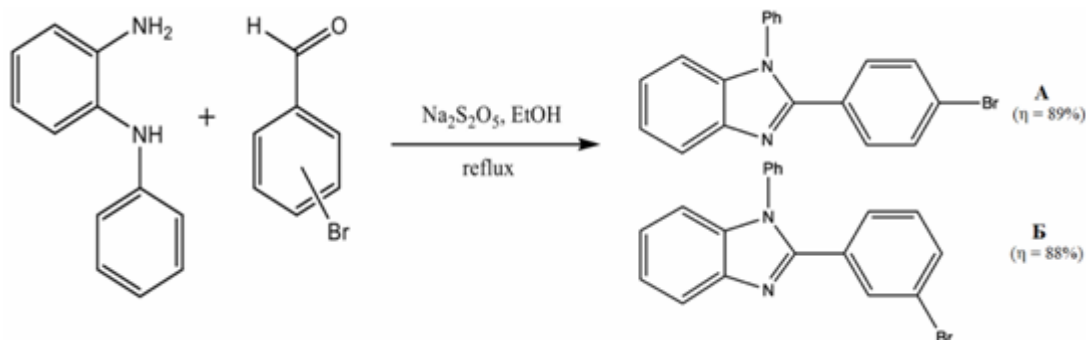


Рис.2. Схема синтеза 2-арилбензимидазолов

Стадия 2. Синтез димерных циклометаллированных комплексов иридия(III) (рис. 3).

Навески полученного лиганда (А или Б) и кристаллогидрата иридия ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) перенесли в мерную колбу, прилили растворитель (смесь 2-

этоксигэтанол и воды в объемном соотношении 3:1). Кипятили с обратным холодильником в инертной атмосфере при постоянном перемешивании в течение 3 часов. Полученный мелкий осадок желтого цвета отделили фильтрацией, высушили и использовали в следующей стадии. Выходы: 61% (В) и 86% (Г).

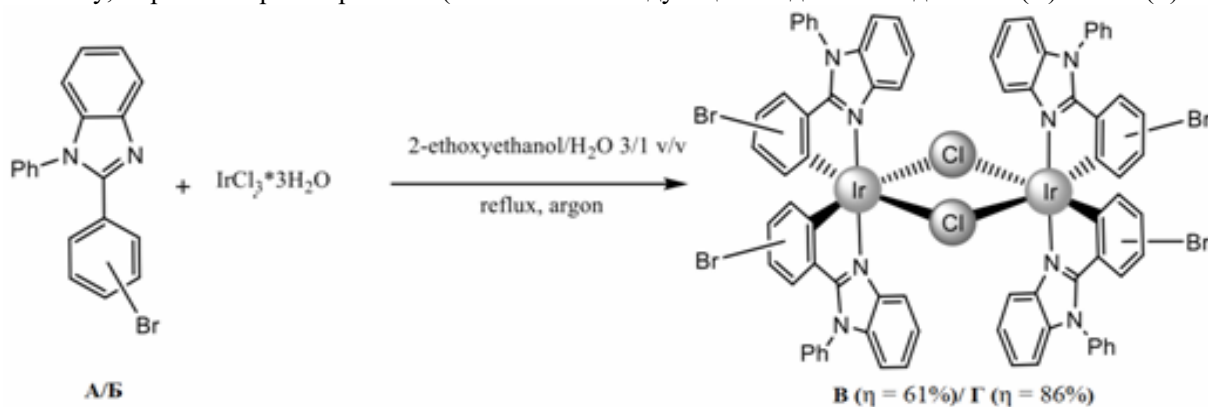


Рис.3. Схема синтеза димерных циклометаллированных комплексов иридия(III)

Стадия 3. Синтез катионных комплексов иридия(III) (рис. 4)

Полученные ранее димерные комплексы иридия(III) В и Г использовали в синтезах гетеролептических катионных комплексов. Добавлением навески лиганда дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназина к соединениям В и Г были получены комплексы Д и Е соответственно. Добавлением навески лиганда 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина к соединениям В и Г были получены комплексы Ж и З соответственно.

Синтез этих веществ проводили в закрытых виалах. Навески полученного димера (В или Г) и соответствующего лиганда растворили в смеси хлористого метилена и метанола в объемном соотношении 2:1 в случаях Д и Ж или хлороформа и метанола в объемном соотношении 3:1 в случаях Е и З. Нагревали при температуре $\approx 40^\circ\text{C}$ в течение 120 часов.

Выделенные вещества отделили от раствора фильтрацией, высушили, растворили в небольшом количестве метанола и прилили к ним раствор гексафторфосфата аммония в метаноле. Наблюдалось выпадение осадков: Д и Е – светло-оранжевого цвета,

Ж и З – красно-розового, обладают люминесценцией. Выходы: 84% (Д), 78% (Е), 60% (Ж) и 62% (З).

Состав и строение полученных соединений были установлены на основе данных ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Спектры ЯМР регистрировали при 25°C на приборе Bruker Avance 400. Образцы для измерений готовили растворением твердых лигандов или комплексов в подходящих дейтерированных растворителях. Синтезированные комплексы являются чистыми веществами и не содержат побочных продуктов.

Кристаллические структуры полученных соединений (рис. 5) были изучены методом рентгеноструктурного анализа (РСА). Монокристаллы для РСА были отобраны из кристаллических осадков комплексов. Сбор экспериментальных данных проводили на дифрактометре Bruker D8 Venture при температуре 100 К с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Структуры расшифровывали прямым методом и уточняли полноматричным анизотропным методом наименьших квадратов в программе Olex2.

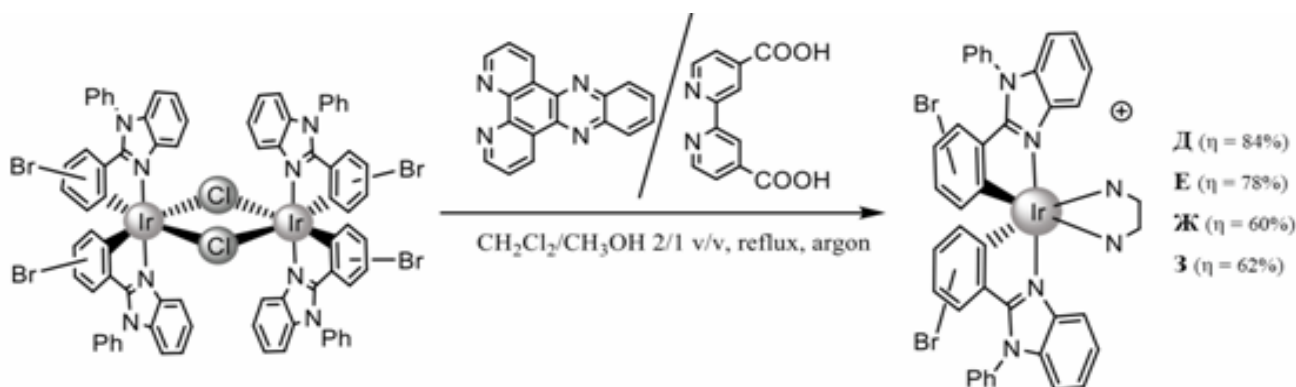


Рис. 4. Схема синтеза катионных гетеролептических комплексов иридия(III)

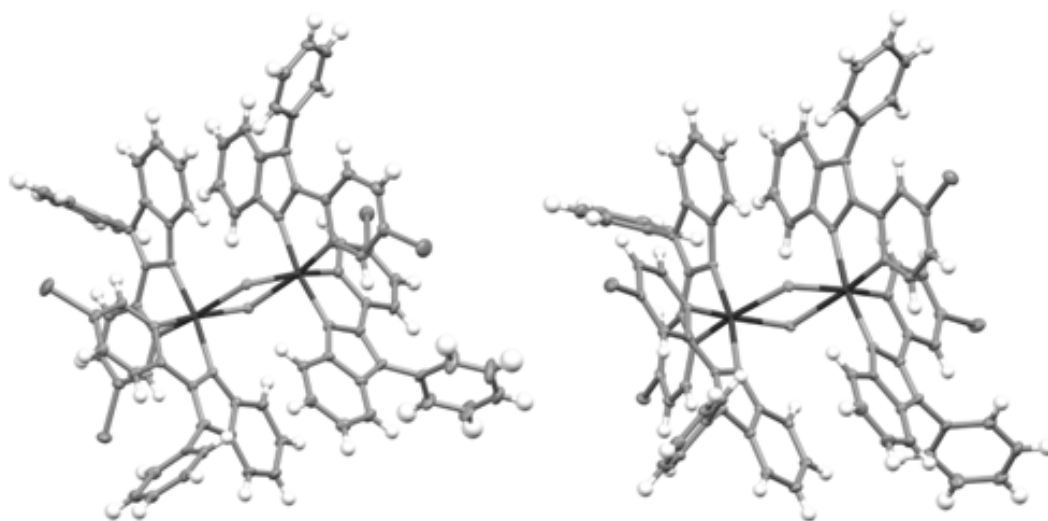


Рис. 5. Кристаллические структуры димерных циклометаллированных комплексов иридия(III) (слева – соединение В, справа – соединение Г)

Анализ полученных структур позволяет сделать вывод об искаженном октаэдрическом окружении иридия(III), образованном двумя

циклометаллированными лигандами. Значения длин связей Ir–C, Ir–N и Ir–Cl совпадают со значениями аналогичных соединений иридия (согласно данным

Кембриджского банка структурных данных) (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение значений длин связей в полученных комплексах с величинами литературных данных

Связь	R (соединение В) ¹⁾ , Å	R (соединение Г) ²⁾ , Å	R (литературные данные) ³⁾ , Å
Ir–C	2.002(6)	1.989(3)	1.994(16)
Ir–N	2.059(4)	2.042(3)	2.049(18)
Ir–Cl	2.500(13)	2.500(9)	2.516(19)

¹⁾ Среднее значение длины данной связи в соединении В.

²⁾ Среднее значение длины данной связи в соединении Г.

³⁾ Среднее значение длины данной связи, полученное на основе анализа сходных структур, представленных в Кембриджском банке структурных данных.

Заключение

Итогом данной работы стало получение новых соединений – циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и N-донорными вспомогательными лигандами в кристаллическом состоянии.

Полученные соединения были изучены с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах протонов и изотопа углерода-13, а также метода рентгеноструктурного анализа.

В ходе работы было отмечено, что катионные комплексы хорошо кристаллизуются с гексафторфосфат-анионом, в связи с чем мы предполагаем, что они будут пригодны для сокристаллизации с полииодидными анионами. Эту работу планируется осуществить в дальнейшем, а ее результаты – использовать для изучения природы взаимодействий, протекающих в ячейке Гретцеля.

Это является перспективным направлением исследований, так как новые разработки в этой сфере открывают путь к созданию экологически безопасных и дешевых солнечных батарей, которые смогут составить конкуренцию традиционным кремниевым фотоэлементам.

Рентгеноструктурный анализ выполнен к.х.н. Беззубовым С.И.

Регистрацию спектров ЯМР проводили к.х.н. Вацуру И.М., к.х.н. Пучнин К.В. и к.х.н. Горбунов А.Н.

Список литературы

5. Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П., Смирнов Д.Е., Жаринова И.С., Киселев Ю.М., Долженко В.Д., Беззубов С.И. Синтез, строение, оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилфенантроимидазолами и дибензоилметаном // Журнал неорганической химии. – 2019. – Т. 64. – С. 172-180.

6. O'Regan, B., Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // Nature. – 1991. – 353. – P. 737–740.

7. Preston P.N., Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles // Chem.Rev. – 1974. – V. 74. – P. 279-314.

УДК 544.33: 544.4

Артемкина Ю.М., Воробьев И.Ю., Плющий И.В., Межуев Я.О., Щербаков В.В.

ЭНТАЛЬПИЯ СГОРАНИЯ И СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПОНИАНИЛИНА

Артемкина Юлия Михайловна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, e-mail: yulyart@muctr.ru;

Воробьев Игорь Юрьевич, аспирант и инженер кафедры биоматериалов; e-mail: eterenos@gmail.com

Плющий Иван Владимирович, ассистент кафедры биоматериалов; e-mail: ivplyushchii@muctr.ru

Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, заведующий кафедрой биоматериалов; e-mail: yamezhuev@muctr.ru

Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherb@muctr.ru;

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

С использованием калориметра ИКА С 6000 isoperibol в изопериболическом режиме определена теплота сгорания полианилина в Дж/г. На основании реакции сгорания полианилина рассчитана поправка на конденсацию воды и с использованием стандартных энтальпий образования воды и углекислого газа – стандартная энтальпия образования полианилина.

Ключевые слова: термохимия, полианилин, теплота сгорания, стандартная энтальпия образования.

ENTHALPY OF COMBUSTION AND STANDARD ENTHALPY OF POLIANILINE FORMATION

Artemkina Yu.M., Vorobev I.Yu., Plyushchii I.V., Mezhuiev Ya.O., Shcherbakov V.V.

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

The heat of combustion of polyaniline in J/g was determined using an IKA C 6000 isoperibol calorimeter in isoperibol mode. Based on the combustion reaction of polyaniline, a correction for water condensation was calculated and, using the standard enthalpies of formation of water and carbon dioxide, the standard enthalpy of formation of polyaniline was determined.

Keywords: thermochemistry, polianiline, heat of combustion, standard enthalpy of formation.

Введение

Полианилин - полимер, обладающий электронной проводимостью, в отличие от большинства известных полимеров, которые при нормальных условиях являются изоляторами. Цепь полианилина построена аминокбензойными и хинондииминными фрагментами в зависимости от соотношения которых различают [лейкоэмеральдин](#), [эмеральдин](#) и пернигранилин. Перечисленные формы полианилина характеризуются наличием вторичных аминогрупп и иминиевых атомов азота и активны в протолитических равновесиях. Наибольшее значение в прикладном отношении имеет эмеральдиновая соль, обладающая электрической проводимостью около 10 См/см и находящая применение для изготовления электродов источников тока, суперконденсаторов, антистатических и антикоррозионных покрытий, химических и биохимических сенсоров, а также подложек для электростимулируемой регенерации тканей, иммобилизации и контроля скорости высвобождения лекарств [1-3]. Несмотря на значительные перспективы применения полианилина, его термодинамические свойства исследованы недостаточно и требуют систематического рассмотрения. Поэтому данная работа направлена на установление стандартной энтальпии сгорания и стандартной энтальпии образования полианилина.

Экспериментальная часть

Полианилин синтезирован окислительной полимеризацией анилина в соответствии со следующей методикой: в 50 мл дистиллированной воды растворяли 1,296 г солянокислого анилина. Также готовили раствор 2,852 г персульфата аммония в 50 мл дистиллированной воды. Полученные растворы смешивали и реакционную систему оставляли на 2 часа в условиях термостатирования при температуре 25 °С. Образующийся осадок отделяли фильтрованием и сушили 24 часа при температуре 70 °С.

Для проведения термохимических измерений в работе использовались две калориметрические установки, каждая из которых состоит из калориметра ИКА С 6000 isoperibol, сосуда для разложения С 6010 2 и системы снабжения охлаждающей жидкостью RC 2 basic. Калориметр ИКА С 6000 соответствует мировым стандартам и работает в соответствии со всеми стандартами калориметрии (DIN, ISO, ASTM, ГОСТ и ГБ). Измерение энтальпий сгорания проводилось в изопериболическом режиме при начальной температуре 25 °С.

Калориметрический сосуд для разложения, в котором поджигается исследуемое вещество, находится в заполненном дистиллированной водой резервуаре (внутреннем котле). Последний, в свою очередь, располагается во внешнем котле, также заполненном дистиллированной водой. Для обеспечения полного сгорания исследуемого вещества сосуд для разложения заполняется чистым

кислородом, находящимся под давлением 30 бар. Если для образца исследуемого вещества массой m в результате его сгорания измеренное повышение температуры составило Δt , то энтальпия сгорания ΔH_c^o (Дж/г) будет равна:

$$\Delta H_c^o = \frac{W \cdot \Delta t - Q_{ext}}{m}, \quad (1)$$

где W – теплоёмкость калориметрической системы, Q_{ext} – суммарная теплота запального провода и теплота сгорания хлопчатобумажной нити. В случае образования воды в процессе сгорания образца

энтальпия сгорания должна быть уменьшена на теплоту конденсации воды, полученной в результате эксперимента.

Для определения теплоёмкости калориметрической системы в калориметрах ИКА С 6000 было проведено многократное сжигание двух таблеток эталонного вещества – бензойной кислоты Национального бюро стандартов (NBS-Standart Sample 39J). Последовательность установления режимов работы калориметра в процессе его калибровки приведена на рис. 1.

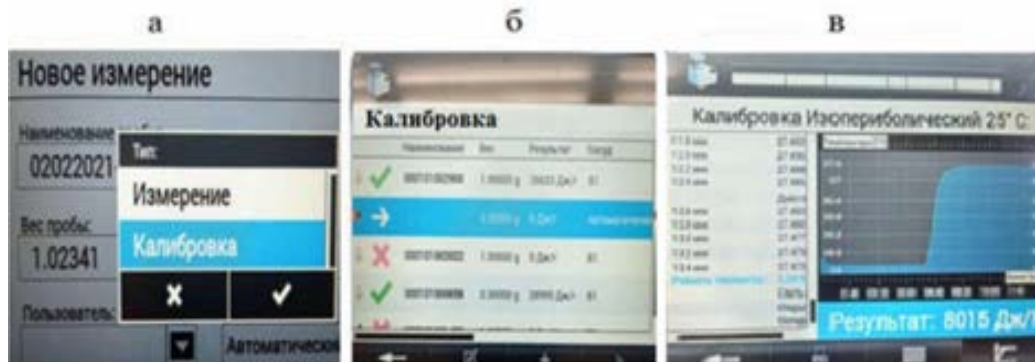


Рис. 1. Последовательность режимов работы при калибровке калориметра: а – ввод массы таблеток и выбор режима работы, б – сохранение введенных данных, в – результаты калибровки с графиком зависимости температуры от времени

Калибровка по бензойной кислоте каждого калориметра проводилась в изопериболическом режиме при температуре 25 °С. Из уравнения (1) получаем для теплоёмкости калориметрической системы:

$$W = \frac{\Delta H_c^o m + Q_{ext}}{\Delta t}. \quad (2)$$

Статистика результатов калибровки одного из калориметров приведена на рис. 2, а результаты калибровки в табл. 1.

В процессе обработки результатов калибровки определялись нижний и верхний пределы допустимых значений W (8008 и 8022 Дж/К), рис. 2.

Таблица 1. Результаты калибровки калориметра по бензойной кислоте

m , г	W , Дж/К	W , Дж/К	δ , %
1,00170	8012	8015	0,04
0,99080	8015		
0,99720	8018		
1,00260	8019		
0,99840	8016		
1,00100	8012		

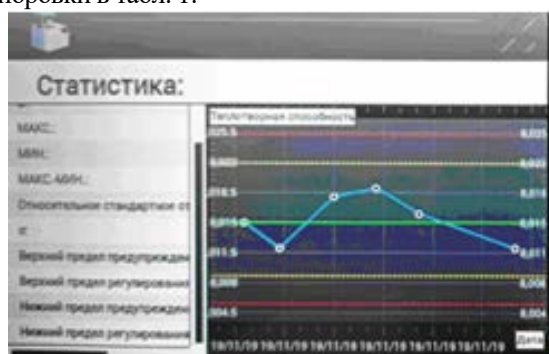


Рис. 2. Статистика результатов калибровки калориметра

Теплоемкость второго калориметра в результате его калибровки оказалась равной 8051 Дж/К.

Всего были проведены четыре опыта сжигания образцов полианилина в двух калориметрах. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 2 и в табл. 2.

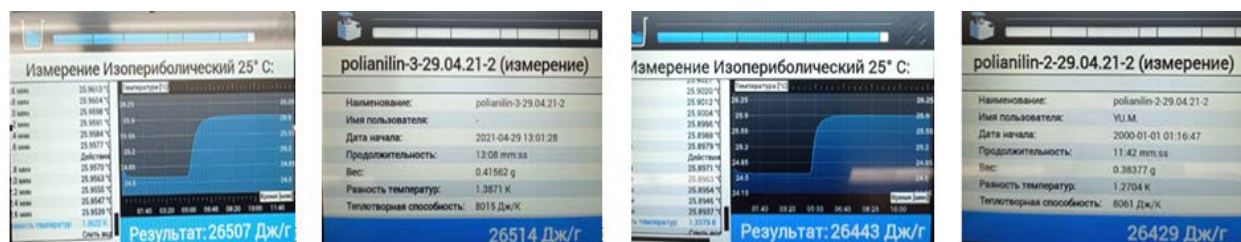


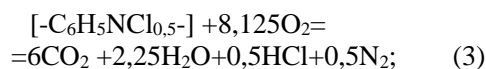
Рис. 2. Результаты сгорания различных навесок полианилина, табл.2

Таблица 2. Результаты определения теплот сгорания полианилина

W, Дж/К	m, г	Q, Дж/г	Q _{среднее} , Дж/г	Q _{среднее} , Дж/г
8015	0,40815	26507	26510±4	26473±40
	0,41562	26514		
8051	0,40410	26443	26436±7	
	0,38377	26429		

Погрешность определения теплоты сгорания полианилина не превышает 0,2 %.

Сгорание полианилина может быть представлено следующей реакцией:



Поскольку в реакции сгорания полианилина образуется вода, необходимо ввести поправку на конденсацию воды. Молярная масса структурной единицы полианилина равна 108,86 г/моль. При сгорании 1 г полианилина по уравнению реакции образуется $2,25 \cdot 18,015 / 108,86 = 0,3723$ г воды. Теплота процесса конденсации воды равна $-44,02$ кДж/моль. При конденсации $0,3723$ г воды выделяется $0,3723 \cdot 44,02 / 18,015 = 0,91$ кДж теплоты. Эта величина должна быть вычтена из полученного экспериментально среднего значения Q сгорания полианилина. Таким образом:

$$Q = 26473 - 910 = 25563 \text{ Дж/г}$$

Величина энтальпии этой реакции сгорания полианилина равна:

$$\Delta H^\circ_{\text{сгор}} = 6\Delta H^\circ_{\text{обр}}(CO_2) + 2,25\Delta H^\circ_{\text{обр}}(H_2O) + 0,5\Delta H^\circ_{\text{обр}}(HCl) - \Delta H^\circ_{\text{обр}}(ПА).$$

Из этого уравнения находим стандартную теплоту образования полианилина:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(ПА) = 6\Delta H^\circ_{\text{обр}}(CO_2) + 2,25\Delta H^\circ_{\text{обр}}(H_2O) + 0,5\Delta H^\circ_{\text{обр}}(HCl) - \Delta H^\circ_{\text{сгор}}. \quad (4)$$

Энтальпия сгорания полианилина составляет $25,563 \cdot 108,86 = 2782,79$ кДж/моль. Подставляя в выражение (4) величины стандартных энтальпий образования углекислого газа ($-393,51$ кДж/моль), газообразного хлороводорода ($-91,80$ кДж/моль) и воды ($-285,83$ кДж/моль), получаем:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр}}(ПА) = -2361,06 - 643,12 - 45,90 + 2782,79 = -267,29 \text{ кДж/осн-моль.}$$

Заключение

С использованием калориметра ИКА С 6000 isoperibol в изопериболическом режиме определена теплота сгорания полианилина, которая составила 26473 ± 40 Дж/г. На основании реакции сгорания полианилина рассчитана поправка на конденсацию воды (910 Дж/г) и с использованием стандартных энтальпий образования воды, хлороводорода и углекислого газа – стандартная энтальпия образования полианилина в форме гидрохлорида эмеральдина ($-267,29$ кДж/осн-моль). Таким образом, стандартная энтальпия образования полианилина существенно меньше стандартной энтальпии образования жидкого анилина, которая составляет $+31,30$ кДж/моль. Полученные результаты указывают на значительный энергетический выигрыш за счет резонанса при образовании полимерной цепи. Это согласуется с высокой электрической проводимостью полианилина, которая обусловлена реализацией эффекта сопряжения на протяженных участках его цепи [1].

Список литературы

1. Namsheer K, Chandra Sekhar Rout Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications // RSC Adv., 2021, 11, 5659–5697.
2. Neelima Dubey, Chandra Shekhar Kushwaha, S. K. Shukla (2020) A review on electrically conducting polymer bionanocomposites for biomedical and other applications, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 69:11, 709-727, DOI: [10.1080/00914037.2019.1605513](https://doi.org/10.1080/00914037.2019.1605513).
3. Park Y., Jung J., Chang M. Research Progress on Conducting Polymer-Based Biomedical Applications. Appl. Sci. 2019, 9, 1070. <https://doi.org/10.3390/app9061070>

УДК 547.1'1

Попов И.О., Кисель А.А. Нефёдова Н.В.

АЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С АМИДОПИРИДИНАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В КАТАЛИЗЕ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОСОЧЕТАНИЯ ГИДРОСИЛАНОВ И АНИЗОЛА

Попов Илья Олегович – магистрант 1-го года обучения кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов E-mail: Popov-Eliasz@yandex.ru

Кисель Александр Андреевич – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории пи-комплексов; ФГБУ «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», Россия, Москва, 119334, ул. Вавилова, дом 28.

Нефёдова Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганических веществ и электрохимических процессов;

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

В настоящее время важной практической задачей является разработка методов получения органических производных кремния из-за широкой распространённости соединений кремния в промышленности. Одним из самых перспективных методов получения таких веществ является каталитическое дегидросочетание гидросиланов с ароматическими соединениями, являющееся эффективным и атом-экономным способом. В статье описывается синтез и исследование алкильных комплексов иттрия и скандия, имеющих каталитическую активность в реакциях дегидросочетания. Полученные комплексы охарактеризованы с помощью ядерно-магнитного резонанса. Приводятся результаты каталитических тестов.

Ключевые слова: алкильные комплексы, дегидросочетание гидросиланов, гидросиланы, кремнийорганические соединения

ALKYL COMPLEXES OF RARE EARTH ELEMENTS WITH AMIDOPYRIDINATE LIGANDS IN THE CATALYSIS OF HYDROSILANE AND ANISOLE DEHYDROGENATION REACTIONS

Popov I.O.¹, Kissel A.A.², Nefedova N.V.¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

² A.N. Nesmeyanov A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

The development of methods for the production of organic silicon derivatives is an important task due to the widespread use of silicon compounds in the industry. One of the most promising methods for obtaining such substances is the catalytic dehydrogenation of hydrosilanes with aromatic compounds, which is an effective and atom-economical method. The article describes the synthesis and study of yttrium and scandium alkyl complexes with catalytic activity in dehydrogenation reactions. The resulting complexes were characterized by nuclear magnetic resonance. The results of the catalytic tests are presented.

Key words: alkyl complexes, catalysis, dehydrocoupling, hydrosilanes, organosilicon compounds

Введение

Органические производные редкоземельных элементов занимают одно из ведущих положений в современных направлениях научных исследований в области элементоорганических соединений. Ежегодное количество публикаций, связанных с комплексами лантаноидов, интенсивно увеличивается за последние тридцать лет.

Одними из наиболее интересных представителей координационных соединений редкоземельных элементов являются алкильные и бис(алкильные) комплексы, то есть содержащие связь металл-углерод [1-3]. Благодаря высокой реакционной способности данный класс металлоорганических производных зарекомендовал себя как уникальные и эффективные катализаторы широкого ряда органических реакций, таких как полимеризация (олефины, диены, лактиды), гидрофункционализация (гидрофосфинирование, гидроаминирование, гидротиирование, гидросилилирование,

гидроборирование), а также реакции сочетания, сопровождающиеся C-H активацией (гидроарилирование, гидробензилирование, дегидросочетание) [4-16].

Ввиду нестабильности таких соединений центральная задача в синтезе и выделении алкильных производных лантаноидов заключается в подборе такого координационного окружения, которое обеспечивает максимальное насыщение металла с минимальным координационным числом. Кроме того, использование полидентатных лигандных систем способствует формированию определенной геометрии металлосферы, что напрямую влияет на селективность каталитической частицы [1-3].

Кремнийорганические соединения играют незаменимую роль в современной промышленности [14-16]. Важной фундаментальной и прикладной задачей является разработка новых экологичных и экономичных методов синтеза получения производных кремния. К таким реакциям можно

отнести каталитическое дегидросочетание гидросиланов с ароматическими соединениями, которое представляет собой эффективный и атом-экономный способ получения кремнийорганических производных. Реакция основана на C-H активации sp^2 связи ароматической молекулы и образованием связи металл-углерод с последующим метатезисом связи Si-H, в результате чего формируется новая связь Si-C и в качестве побочного продукта выделяется молекулярный водород. Преимущества такого метода получения органических соединений кремния заключаются в высокой селективности процесса. При этом в отличие от традиционных методов синтеза кремнийорганических веществ не требуется большого избытка силанов

Синтез катализатора

Настройка металлоферы путем модернизации лигандного окружения позволяет контролировать

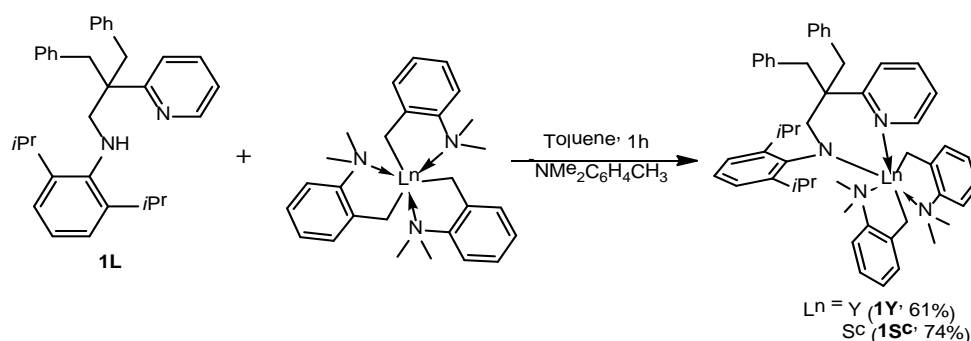


Рис. 1. Схема синтеза $1Ln$

Желтые микрокристаллические порошки обоих комплексов были отделены декантацией от концентрированных маточных растворов после 24 ч при -36°C . После промывания порошков холодным толуолом комплексы $1Y$ и $1Sc$ были получены с выходом 61 и 74% соответственно. Бис(алкильные) производные $[2,6\text{-iPr-C}_6\text{H}_3\text{-N-CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{Ln}(\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2)_2$ $1Ln$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sc}$) могут храниться в инертной атмосфере при комнатной температуре, без каких-либо видимых следов распада.

Исследование строения

Соединения $1Ln$ чувствительны к влаге и кислороду воздуха. Хорошо растворяются в ТГФ, толуоле и ограниченно в гексане. Соединения $1Ln$ были охарактеризованы элементарным анализом и спектроскопией ЯМР. По данным ЯМР-спектроскопии ^1H бис(алкильные) комплексы $1Ln$ демонстрируют высокую стабильность. В течение недели в растворе дейтеробензола при комнатной температуре не было обнаружено признаков распада.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на приборах Varian Inova 400MHz. Химические сдвиги определены относительно остаточных протонов дейтерированных растворителей. Химические сдвиги приведены в миллионных долях, для ^1H и ^{13}C относительно SiMe_4 . Отнесение сигналов выполнено на основе одномерных (^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$) и двумерных спектров ЯМР (COSY, HMBC, HMQC).

устойчивость комплексов, а также их каталитические свойства. В нашей работе был использован объемный amino-пиридин в качестве бидентатного лиганда, предоставленный итальянскими коллегами под руководством профессора Джамбастиани (G. Giambastiani) из Института химии металлоорганических соединений (ICCOM-CNR, Florence). Азотсодержащие лигандные системы зарекомендовали себя в качестве крайне эффективного координационного окружения для синтеза органических производных лантаноидов.

Все комплексы, описанные в данной статье, получены с помощью техники Шленка [17].

Реакция аминопиридина $1L$ с эквимольным количеством трис(амино-бензильных) соединений иттрия и скандия $\text{Ln}(\text{NMe}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-o-CH}_2)_3$ ($\text{Ln} = \text{Y, Sc}$) проводилась в толуоле при комнатной температуре в течение 1 часа с образованием темно-желтых растворов (Рисунок 1).

По данным ЯМР-спектроскопии ^1H бис(алкильные) комплексы $1Ln$ демонстрируют высокую стабильность. В течение недели в растворе дейтеробензола при комнатной температуре не было обнаружено признаков распада.

В спектрах ЯМР ^1H комплексов $1Ln$ (Рисунки 2 и 3) наблюдаются сигналы с химическими сдвигами 2.11 (с., $1Y$) и 2.28 (с., $1Sc$) м.д., а также синглеты с химическими сдвигами 2.30 ($1Y$) и 2.44 ($1Sc$) м.д., относящиеся к метильным и метиленовым протонам двух amino-бензильных групп соответственно. В спектре ЯМР ^1H комплекса $1Y$ присутствуют сигналы, соответствующие амидопиридантному лиганду. Дублет (1.16 м.д., $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц) и уширенный септет (3.18 м.д., $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Гц) относятся к метильным и метиновым протонам изопропильных групп. Метиленовым протонам бензильных заместителей у четвертичного атома углерода соответствует синглет с химическим сдвигом 3.88 м.д. Протонам CH_2 -группы, выполняющей роль линкера между пиридиновым кольцом и анилидной частью лиганда, в спектре ЯМР ^1H соответствует синглет с химическим сдвигом 4.12 ($2Y$) м.д. Сигналы протонов ароматических колец амидопиридантного лиганда проявляются в виде мультиплета в области 6.55–7.13 и 8.47 м.д. В спектре ЯМР ^1H комплекса $1Sc$ наблюдается аналогичный набор сигналов.

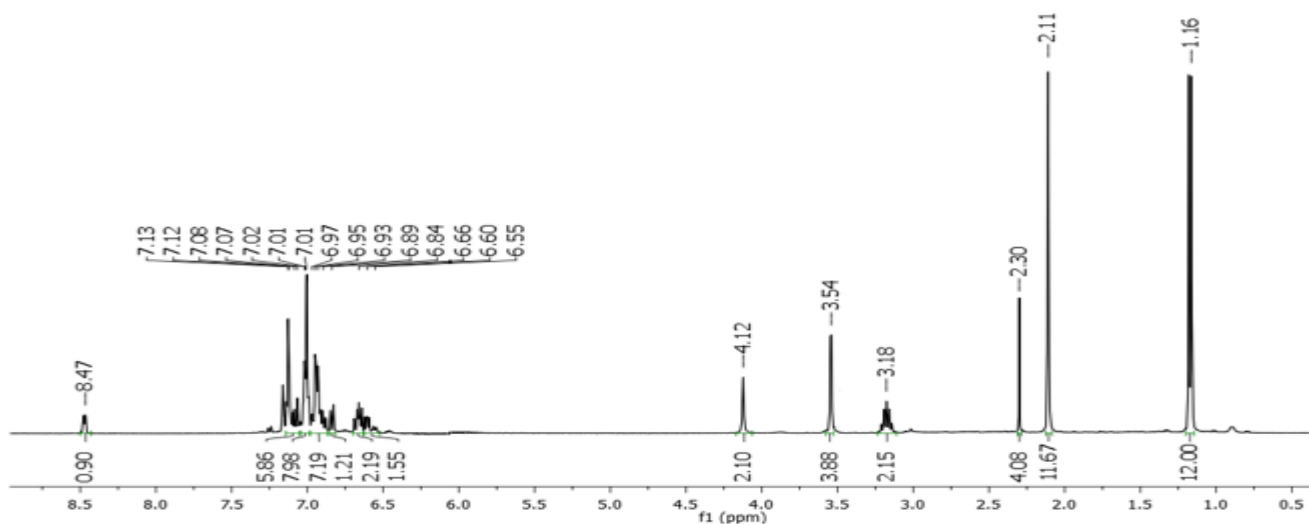


Рис. 2. ^1H спектр ЯМР комплекса 1Y (C_6D_6 , 20°C , 400MHz)

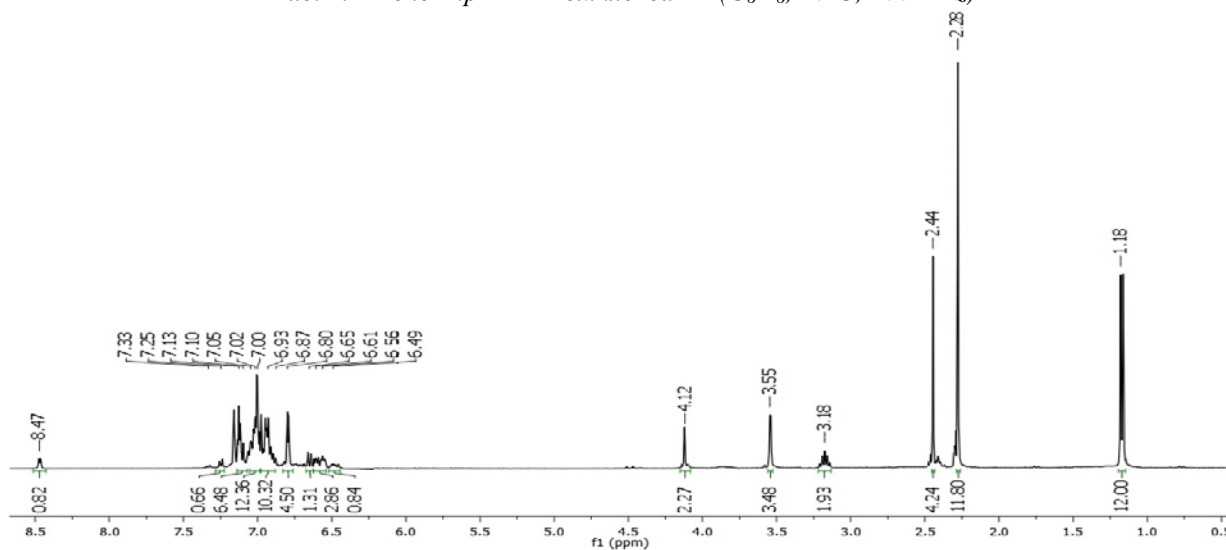


Рис. 3. ^1H спектр ЯМР комплекса 1Sc (C_6D_6 , 20°C , 400MHz)

В $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ спектрах ЯМР бис(аминобензильных) комплексов 1Ln (Рисунок 4 и 5) метиленовым атомам углерода N,N-диметил-о-толуидиновых групп соответствуют дублет с химическими сдвигом 45.3 м.д. ($^1J_{\text{YC}} = 15.7$ Гц) для комплекса иттрия (1Y) и синглет с химическим сдвигом 45.0 м.д. в случае комплекса скандия (1Sc). К метильным атомам углерода NMe_2 групп относится синглет с химическим сдвигом 43.6 м.д. для соединения 1Y, и 43.7 м.д. для 1Sc. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплекса 1Y метильным и метиновым атомам углерода

изопропильных групп соответствуют сигналы с химическими сдвигами 24.2 и 27.3 м.д. Атому углерода метиленовой группы, связанной с анилиновым фрагментом лиганда, соответствует сигнал с химическим сдвигом 50.0 м.д. Метиленовым атомам углерода бензильных групп комплекса 1Y соответствует сигнал с химическим сдвигом 42.6 м.д. В спектре ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ комплекса 1Sc наблюдается аналогичный набор сигналов, относящийся к амидопиридинатному лиганду.

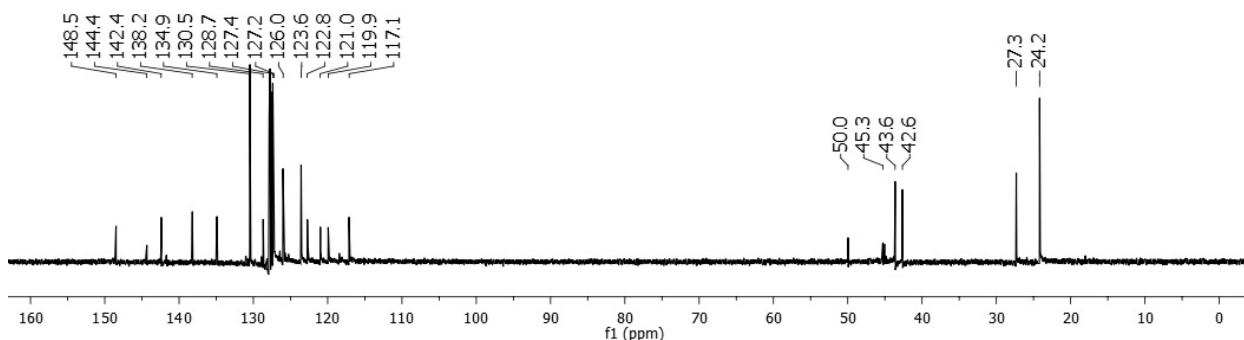
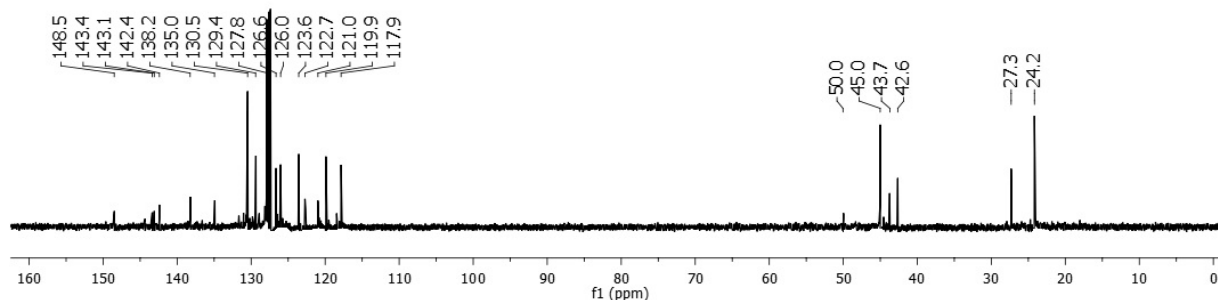


Рис. 4. ^{13}C спектр ЯМР комплекса 1Y (C_6D_6 , 20°C , 100MHz).

Рис. 5. ^{13}C спектр ЯМР комплекса 1Sc (C_6D_6 , 20°C , 100MHz)

Изучение каталитических свойств

Бис(аминобензиловые) комплексы иттрия и скандия были исследованы в реакции дегидросочетания силанов с анизолом (Рисунок 6). Каталитические тесты проводились в условиях, исключающих контакт с кислородом и влагой воздуха. В ампулу с магнитной мешалкой помещалась навеска комплекса редкоземельного

элемента и $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, которые растворялись в 0.7 мл дейтерированного бензола. Далее прибавлялся анизол и силан. Реакционную смесь запаивали и перемешивали в течение 72 часов при 90°C . После чего ампулу вскрывали и переливали в ЯМР-ампулу для регистрации спектров на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{29}Si . Результаты каталитических тестов приведены в Таблице 1.

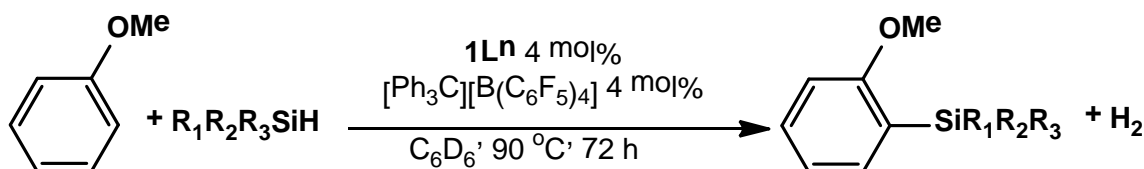


Рис. 6. Схема проведения каталитических реакций

Таблица 1. Результаты каталитических тестов

№	Комплекс 1Ln	Силан	Конверсия
1	1Y	PhSiH_3	-
2	1Sc	PhSiH_3	-
3	1Y	PhSiH_3	78
4	1Sc	PhSiH_3	93
5	1Y	PhMeSiH_2	59
6	1Sc	PhMeSiH_2	61
7	1Y	Ph_2SiH_2	49
8	1Sc	Ph_2SiH_2	54
9 ^b	1Y	Ph_3SiH	15
10 ^b	1Sc	Ph_3SiH	20

^aРеакции были проведены при следующих условиях: $[1\text{Ln}]$ (0.02 ммоль), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (0.02 ммоль), анизол (0.5 ммоль), силан (0.5 ммоль), C_6D_6 (0.7 мл), 90°C , 72 ч. Конверсия реакций была определена по ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ и $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрам в C_6D_6 . ^bВыход продукта реакций 1Y и 1Sc с Ph_3SiH , определялся с помощью хроматографии.

Первоначально в качестве контрольного эксперимента была проведена реакция $\text{C}_6\text{H}_5\text{OMe}$ с PhSiH_3 в присутствии 4 мол.% комплексов 1Ln. Однако никаких следов образования продукта реакции обнаружено не было. Поскольку катионные алкильные производные редкоземельных элементов демонстрируют высокий каталитический потенциал во многих органических реакциях, катализ дегидросочетания проводили в присутствии бинарных систем $1\text{Ln}/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. За 72 часа продукт реакции анизол и фенилсилана образовался с высокими выходами, при этом комплекс скандия

показал более высокую активность. В случае вторичных гидросиланов PhMeSiH_2 и Ph_2SiH_2 наблюдалась более низкая конверсия около 50%, при этом оба комплекса продемонстрировали близкую каталитическую активность. При использовании трифенилсилана продукт реакции дегидросочетания был выделен с выходом до 20%.

Заключение

Реакции элиминирования алкана между трис(амино-бензиловыми) производными редкоземельных элементов и объемным аминопиридином позволяет с хорошими выходами получить соответствующие производные иттрия и скандия.

Было установлено, что полученные алкильные комплексы скандия и иттрия демонстрируют каталитическую активность в реакции дегидросочетания первичных, вторичных и третичных гидросиланов с анизолом с селективным образованием продукта реакции в орто-положение фенильного кольца

Работа выполнена при поддержке гранта РФ (20-73-00304). Полученные вещества и продукты каталитических реакций были охарактеризованы при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИХЭОС РАН (спектроскопия ЯМР).

Список литературы

1. Trifonov A. A. Guanidinate and amidopyridinate rare-earth complexes: Towards highly reactive alkyl and hydrido species // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2010. - №254. - С. 1327-1347.
2. Trifonov A.A., Lyubov D.M. A quarter-century long story of bis(alkyl) rare-earth (III) complexes. // *Coordination Chemistry Reviews*. - 2017. - V. 340. - p. 10–61
3. Zimmermann M., Anwander R., Homoleptic Rare-Earth Metal Complexes Containing Ln-C σ -Bonds // *Chemistry Reviews*. - 2010. - №110. - С. 6194–6259.
4. Guo F., Meng R., Li Y., Hou Z. Highly cis-1,4-selective terpolymerization of 1,3-butadiene and isoprene with styrene by a C₅H₅-ligated scandium catalyst // *Polymer*. - 2015. - № 76. - С. 159–167.
5. Arndt S., Okuda J. Mono(cyclopentadienyl) Complexes of the Rare-Earth Metals // *Chemistry Reviews* - 2002 -102. P. 1953–1976
6. Arndt S., Okuda J. Cationic organometallic complexes of scandium, yttrium, and the lanthanoids // *Chemical reviews*. - 2006. - № 6. - С. 2404-2433
7. Nishiura M., Hou Z., Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls // *Nature Chemistry*. - 2010. - № 4. - С. 257-268.
8. Lyubov, D.M., Tolpygin, A.O.; Trifonov, A.A. Rare-earth metal complexes as catalysts for ring-opening polymerization of cyclic esters. *Coord. Chem. Rev.* 2019, 392, 83–145.
9. Ma H., Spaniol T. P., Okuda J. Highly Heteroselective Ring-Opening Polymerization of rac-Lactide Initiated by Bis(phenolato)scandium Complexes // *Angewandte Chemie*. - 2006. - № 118. - С. 7982 – 7985.
10. Stanford M. J., Dove A. P. Stereocontrolled ring-opening polymerisation of lactide // *Chemical Society Reviews*. - 2010. - №39. - С. 486–494.
11. Nishiura M., Guo F., Hou Z. Half-Sandwich Rare-Earth-Catalyzed Olefin Polymerization, Carbometalation, and Hydroarylation // *Accounts of Chemical Research*. - 2015. - №8. - С. 2209-2220.
12. Arnold P. L., McMullon M. W., Rieb J., Kühn F. E. C-H bond activation by f-block complexes // *Angewandte Chemie international edition*. - 2015. - №54. - С. 82–100.
13. Song G., W. W. N. O, Z. Hou, J. Enantioselective C–H Bond Addition of Pyridines to Alkenes Catalyzed by Chiral Half-Sandwich Rare-Earth Complexes // *Angewandte Chemie international edition*. - 2014. - №136. - С. 12209–12212.
14. Waterman R. σ -Bond Metathesis: A 30-Year Retrospective // *Organometallics*. - 2013. - №32. - С. 7249–7263.
15. Franz A. K., Wilson S.O. Organosilicon molecules with medicinal applications // *Journal of Medicinal Chemistry*. - 2013. - №56. - С. 388–405.
16. Shriver, D.F. The manipulation of air-sensitive compounds /D.F. Shriver, M.A. Drezdzon. — second edition. — 1986. — 169с.

УДК 544.653, 546.261

Ханин Д.А., Кузнецов В.В., Волков М.А. Подловченко Б.И.

СИНТЕЗ Pt/Mo₂C КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ПО ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ В РАСТВОРЕ И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ханин Дмитрий Анатольевич, аспирант 1-го года обучения кафедры общей химии; ФГАОУ ВО НИЯУ "МИФИ" cska8lover@yandex.ru; Россия, Москва, 115409, Каширское шоссе, д. 31.

Кузнецов Виталий Владимирович, д.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, vtkuzn1@mail.ru; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Волков Михаил Александрович, кандидат химических наук, инженер лаборатории химии технеция; ФГБУН ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН; 119071, Россия, Москва, Ленинский пр-т, д.31, корп.4.

Подловченко Борис Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры электрохимии; ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова», Россия, Москва, 119991, Ленинские горы, дом 1, строение 3.

В статье рассмотрены методы синтеза Pt/Mo₂C катализаторов реакции электрохимического выделения водорода по окислительно-восстановительной реакции между Mo₂C и тетрахлолоплатинитом(II) калия в растворе, а также описаны их морфология и электрокаталитические свойства.

Ключевые слова: реакция выделения водорода, карбид молибдена, наночастицы платины, электрокатализ.

SYNTHESIS OF Pt/Mo₂C CATALYSTS FOR THE ELECTROCHEMICAL RELEASE OF HYDROGEN BY REDOX REACTION IN SOLUTION AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES

Khanin D.A.¹, Kuznetsov V.V.², Volkov M.A.³, Podlovchenko B.I.⁴

¹Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russian Federation.

²D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation.

³The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russian Federation.

⁴Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation.

The article describes methods for the synthesis of Pt / Mo₂C catalysts for the electrochemical release of hydrogen by the redox reaction between Mo₂C and potassium tetrachloroplatinite(II) in solution, and also describes their morphology and electrocatalytic properties.

Keywords: hydrogen evolution reaction, molybdenum carbide, platinum nanoparticles, electrocatalysis.

Введение

Особо чистый водород, не вызывающий отравления катализаторов низкотемпературных топливных элементов (НТЭ) [1,2], представляет несомненный интерес для водородной энергетики. Электролитический водород имеет чистоту 99,99% и выше, не содержит углеродсодержащих примесей и, следовательно, может быть использован в качестве топлива для НТЭ. Однако вследствие высокой стоимости электролитического водорода лишь 4% от его мирового производства получают электролизом. Для снижения энергозатрат необходима разработка высокоактивных и устойчивых катализаторов реакции выделения водорода (РВВ).

Наилучшим катализатором РВВ является платина [3]. Для снижения стоимости катодных материалов и повышения их каталитической активности представляют интерес композиты, в которых наночастицы платины нанесены на поверхность каталитически активных подложек, в роли которых чаще всего выступают углеродные материалы [4,5]. Возможно применение других материалов в качестве носителей для Pt кластеров. Например, в качестве каталитически активных и химически стойких подложек для наночастиц благородных металлов успешно были использованы карбиды переходных элементов [6], и, в частности, Mo₂C [8]. Высокие

каталитические свойства материалов, содержащих карбид молибдена, в реакции электрохимического выделения водорода (РВВ) связаны с тем, что плотность электронных состояний зоны d-электронов Mo₂C аналогична состоянию зоны d-электронов платины, что достигается благодаря взаимодействию p-орбиталей углерода и d-орбиталей металла [9].

Для нанесения наночастиц платины на поверхность карбида молибдена может быть использована окислительно-восстановительная реакция между Mo₂C и соединениями платины в растворе. Однако литературные данные о возможности осаждения нанесения платины на поверхность карбида молибдена таким способом, а также о структуре и свойства получаемых при этом материалов, найдены не были, что стимулировало проведение экспериментального исследования в этом направлении.

Цели настоящей работы были следующими: 1) осаждение наночастиц платины на поверхность карбида молибдена по окислительно-восстановительной реакции в растворе; 2) охарактеризовывание структуры и морфологии полученных материалов; 3) определение каталитических свойств Pt–Mo₂C-катодов в реакции электрохимического выделения водорода в кислых средах.

Экспериментальная часть**Методики эксперимента****Материалы**

В работе использовался нанопорошок карбида молибдена (Sky Spring Nanomaterials, Inc., 99.5% Mo₂C, < 1 μm). Его удельная поверхность была определена методом Брунауэра-Эммет-Теллера (БЭТ) по низкотемпературной адсорбции азота и составила 2.4 м² г⁻¹, что в предположении о сферической форме частиц соответствует их среднему размеру ($d = 9.15 \text{ г см}^{-3}$) ~72 нм. Тетрахлороплатинит(II) калия получали восстановлением K₂PtCl₆ (х.ч.) сульфатом гидразиния и дополнительной очистке не подвергали. Для приготовления растворов использовали серную кислоту (ос.ч.) и бидистиллированную воду. Для удаления растворенного кислорода через растворы пропускали аргон (ос.ч.).

Приготовление электродов

0.5 г Mo₂C смешивали с 5%-ным раствором Nafion® в ацетоне, 10 мг полученной смеси равномерно наносили на поверхность стеклоглеродного электрода площадью 1 см², полученный электрод сушили в течение 1 суток.

Осаждение платины проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке, пространства рабочего и вспомогательного потенциала были разделены, при температуре рабочего раствора 60 °С. Время осаждения платины, если не оговорено иное, составляло 20 минут. Для проведения окислительно-восстановительной реакции предварительно деаэрированный раствор, содержащий 0.05 М K₂PtCl₄ в 0.5 М H₂SO₄, приводили в контакт с Mo₂C/GC-электродом в инертной атмосфере. В процессе бестокового нанесения платины фиксировали потенциал Pt(Mo₂C)/GC-электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе (RHE)*.

*Здесь и далее, если не оговорено иное, все потенциалы приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

Определение морфологии и структуры Pt(Mo₂C)-электродов

Количество нанесенной платины определяли методом ICP-MS (Agilent 7900) после растворения платины в «царской водке».

Морфологию полученных бестоковым осаждением композитов исследовали при помощи сканирующих электронных микроскопов FEI Tecnai G2 и FEI Helios NanoLab 660. Фазовый состав катализаторов был определен с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance laboratory diffractometer (Bragg-Brentano geometry). В дифрактометрических исследованиях использовали CuK_{α1,2}-излучение, германиевый монохроматор и LYNXEYE XE детектор. Химический состав поверхностных слоев исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием спектрометра HB100 (Vacuum Generation, GB) с AlK_α излучением ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$, 200 W). Диаметр пятна, с которого собиралась

информация о химическом составе, был равен ~600 μm, аналитическая глубина 2–3 нм.

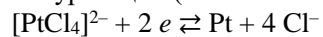
Вольтамперометрические измерения и определение каталитической активности Pt(Mo₂C)/GC-катодов в PVB

Все вольтамперометрические измерения были выполнены в трехэлектродной ячейке относительно обратимого водородного электрода в том же растворе в 0.5 М H₂SO₄ с помощью цифрового потенциостата IPC-ProL (Volta, Russian Federation). Электрохимически активную площадь поверхности платины определяли по величине заряда, соответствующего десорбции монослоя CO, которой предварительно накапливали при потенциале 0.1 В при пропускании монооксида углерода (ос.ч.) через раствор в течение 10 минут. Электрохимическую десорбцию CO проводили в потенциодинамическом режиме, потенциал Pt(Mo₂C)/GC-электрода разворачивали в анодную сторону со скоростью 2 мВ с⁻¹. Для расчета EASA использовали коэффициент 420 μКл см⁻².

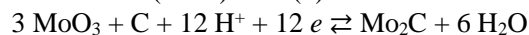
Электрокаталитическую активность в PVB определяли при снятии потенциодинамических поляризационных кривых в 0.5 М растворе серной кислоты со скоростью 1 мВ с⁻¹. Полученные результаты были нормированы на массу платины в композитах.

Результаты и обсуждение**Бестоковое осаждение платины на поверхность Mo₂C/GC-электродов**

Исходя из стандартных электродных потенциалов полуреакций ($T = 298.15 \text{ K}$):

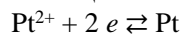


$$E^\circ = 0.73 \text{ В (с.в.э.)} \quad (1)$$



$$E^\circ = 0.048 \text{ В (с.в.э.)} \quad (2),$$

окислительно-восстановительная реакция между карбидами молибдена и соединениями Pt(II) в растворе термодинамически возможна. Поскольку тетрахлороплатинит(II) калия был растворен в 0.5 М растворе серной кислоты, не содержащем избытка хлорид-иона, это приводило к частичной диссоциации хлоридного комплекса Pt(II) и, соответственно, к увеличению термодинамической активности ионов Pt²⁺ ($a(\text{Pt}^{2+})$). Равновесный потенциал полуреакции



$$E^\circ = 1.2 \text{ В (с.в.э.)} \quad (3),$$

поэтому равновесный потенциал полуреакции с участием соединений платины выше, чем 0.73 В, что еще больше увеличивает термодинамическую возможность протекания окислительно-восстановительной реакции между соединениями Pt(II) и карбидом молибдена.

После выдержки Mo₂C/Pt-электрода в растворе, содержащем 0.05 М K₂PtCl₄ в 0.5 М H₂SO₄ платина была визуальнo зафиксирована на поверхности электрода. Об образовании платиновых кластеров свидетельствовали и результаты исследования

полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1).

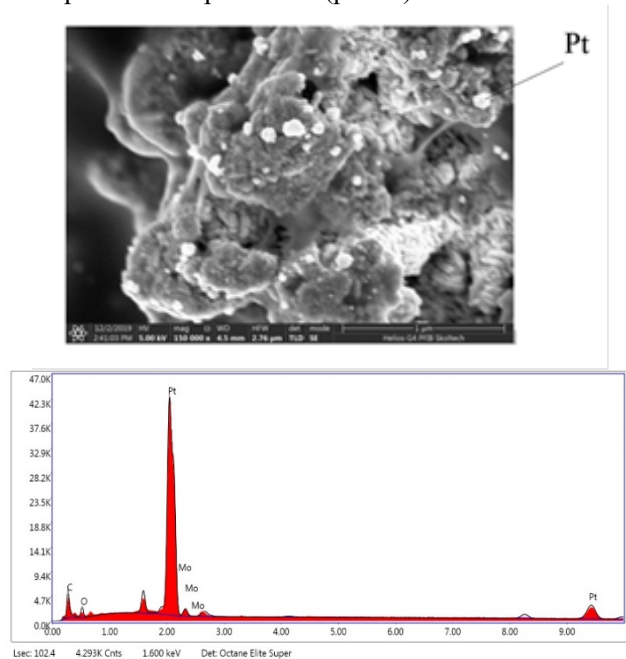


Рис. 1. Морфология Pt(Mo₂C)/GC-электрода после осаждения платины из раствора, содержащего 0.05 М К₂PtCl₄ в 0.5 М Н₂SO₄ в течение 20 минут при температуре 60 °С и EDX-спектр в выделенной точке

Протекание окислительно-восстановительной реакции приводит к осаждению платины на поверхность карбидов и накоплению соединений Pt(II) в растворе (табл. 1).

Таблица 1. Масса осажденной платины и концентрация соединений молибдена в растворе при проведении окислительно-восстановительной реакции между К₂PtCl₄ и карбидом молибдена Мо₂С. Данные ICP-MS. t = 60 °С, V_{p-ра} = 10 мл.

Время t, мин	m(Pt), мг	n(Pt), мкмоль	c(Mo), мкг/мл	n(Mo), мкмоль
5	0,07	0.36	3.7±1.1	0.39
20	1,011	5.18	46.8±7	4.88
30	1,50	7.69	63.9±9.6	6.66

Охарактеризовывание Pt(Mo₂C)/GC-электродов

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, платина образует кластеры на поверхности карбидов молибдена размером порядка десятков – сотен нанометров. Средний размер частиц

был определен в предположении об их сферической форме и составил 10-34 нм.

Рефлексы, соответствующие платине, были обнаружены на дифрактограммах Pt(Mo₂C) (рис. 2). Рефлексы, соответствующие платине, расширены, что свидетельствует о нанометрическом размере частиц платины и соответствует оценке, сделанной выше. Достаточно большие частицы платины, зафиксированные на SEM-изображениях, в действительности представляют собой агломераты нанокластеров Pt.

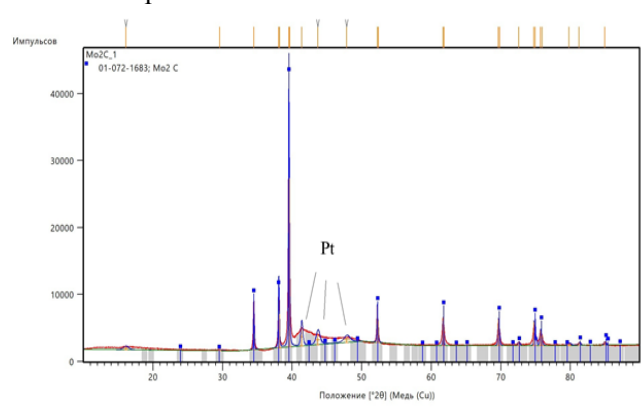


Рис. 2. Дифрактограмма Pt(Mo₂C)/GC-электрода. Си K_α излучение

Химический состав поверхностных слоев и степени окисления элементов в них были определены методом РФЭС. На поверхности электрода зафиксированы кислород, углерод, молибден и платина. Спектры высокого разрешения показали, что платина находится преимущественно в металлическом состоянии, т.е. при осаждении Pt происходит восстановление ее соединений до нулевой степени окисления. Молибден на поверхности электрода находится исключительно в окисленных состояниях: +4 и +6. Окисление атомов молибдена, по-видимому, происходит как при проведении окислительно-восстановительной реакции между Мо₂С и тетрахлолоплатинитом калия, так и в результате окисления поверхностных слоев электрода кислородом воздуха уже после осаждения. Электрокаталитические свойства Pt(Mo₂C)/GC-электродов в реакции выделения водорода

Как видно из рис. 3, модифицирование карбидов молибдена платиной существенно увеличивает их каталитические свойства в реакции выделения водорода. Даже при снижении концентрации тетрахлолоплатинита калия в растворе, применяющемся для бестокового осаждения платины, перенапряжение выделения водорода на Pt(Mo₂C)/GC-электродах не превышает 100 мВ.

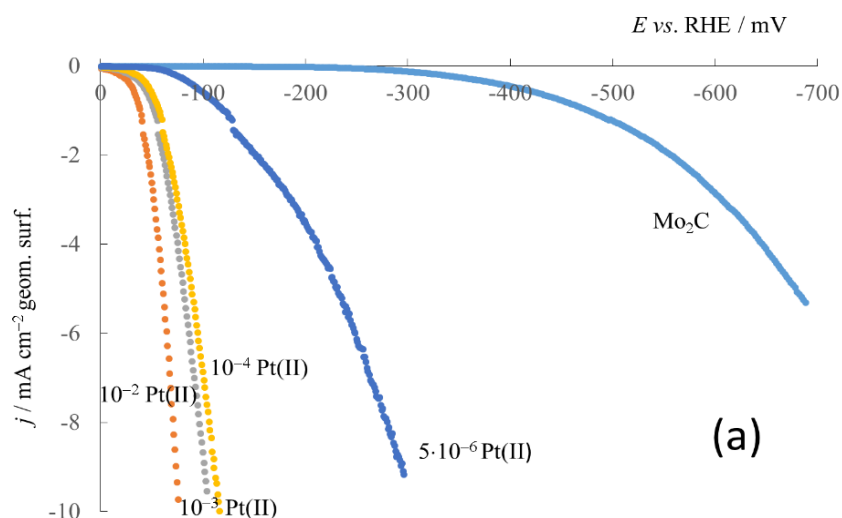


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые выделения водорода на Pt(Mo₂C)/GC-катодах. 0.5 M H₂SO₄. Цифры около кривой обозначают концентрацию K₂PtCl₄ в растворе для осаждения платины. $v = 1 \text{ мВ с}^{-1}$

Заключение

1. Pt(Mo₂C)/GC-электроды были приготовлены по окислительно-восстановительной реакции между карбидами молибдена и раствором, содержащим тетрахлоуплатинит калия, протекающей в водном растворе в отсутствие внешней поляризации. При осаждении платины происходит восстановление ее соединений до нулевой степени окисления.

2. Приготовленные Pt(Mo₂C)/GC-электроды продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции выделения водорода в 0.5 M H₂SO₄.

Список литературы

1. Wendt H., Spinacé E.V.; Neto A.O; Linardi M. Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development // *Quim. Nova*. 2005. V. 28(6). P. 1066–1075.
2. Cornaglia L.M., Lombardo E.A. Pure Hydrogen Production for Low Temperature Fuel Cells // *Catalyst Letters*. 2018. V. 148. P. 1015–1026.
3. Jiang Zh., Ren J., Li Y., Zhang X., Zhang P., Huang J., Du C., Chen J. Low-cost high-performance hydrogen evolution electrocatalysts based on Pt-CoP polyhedra with low Pt loading in both alkaline and neutral media // *Dalton Transactions*. 2019. V. 24. P. 8920–8930.
4. Devadas B. Hydrogen evolution reaction efficiency by low loading of platinum nanoparticles protected by

dendrimers on carbon materials // *Electrochem. Commun.* 2016. V. 72(4). P. 135–139.

5. Ji Zh., Perez-Page M., Chen J., Rodriguez R.G., Cai R., Haigh S.J., Holmes S.M. A structured catalyst support combining electrochemically exfoliated graphene oxide and carbon black for enhanced performance and durability in low-temperature hydrogen fuel cells // *Energy*. 2021. V. 226. P. 120-318.

6. Michalsky R., Zhang Y.-J., Peterson A.A. Trends in the Hydrogen Evolution Activity of Metal Carbide Catalysts // *ACS Catal.* 2014. V. 4(5). P. 1274–1278.

7. Zhang H., Yang X., Zhang H., Ma J., Huang Zh., Li J., Wang Y. Transition-Metal Carbides as Hydrogen Evolution Reduction Electrocatalysts: Synthetic Methods and Optimization Strategies // *Chem. Eur.* 2021. V. 27. P. 5074 – 5090.

8. Gao Q., Zhang W., Shi Zh., Yang L., Tang Y., Structural Design and Electronic Modulation of Transition-Metal-Carbide Electrocatalysts toward Efficient Hydrogen Evolution // *Adv. Mater.* 2019. V. 31(2). P. 3010-3013.

9. Kuznetsov V.V., Podlovchenko B.I., Batalov R.S., Filatova E.A., $n\text{Ru}\cdot m\text{Pt}\cdot(\text{H}_{x-3n-2m}\text{MoO}_3)$ composite prepared by surface redox reaction as a highly active electrocatalyst for carbon monoxide and methanol oxidation // *Electrochimica Acta*. 2019. V. 300. P. 274–283.

УДК 541.8: 544.6.018: 544.623

Акимова И.А., Трухина О.Д., Стаханова С.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ
ТЕТРАФТОРОБОРАТА N,N-ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

Акимова Ирина Алексеевна, аспирант факультета естественных наук, e-mail: akimoshal@yandex.ru;
Трухина Ольга Дмитриевна, студент факультета естественных наук, e-mail: itod@ya.ru;
Стаханова Светлана Владленовна, зав.кафедрой аналитической химии, e-mail: sstahanova@muctr.ru;
Артемкина Юлия Михайловна, доцент кафедры общей и неорганической химии; yulyart@muctr.ru;
Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherb@muctr.ru;

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

На основе измеренной в интервале температур 20 – 60 °С электропроводности растворов тетрафторбората N,N-диметилпирролидиния в ацетонитриле определена энергия активации удельной проводимости. Показано, что энергия активации проводимости уменьшается с ростом температуры. Установлено, что при повышении температуры удельная электропроводность растворов возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной электропроводности ацетонитрила.

Ключевые слова: тетрафторборат N,N-диметилпирролидиния, ацетонитрил, электропроводность, энергия активации, электролит, суперконденсатор.

ENERGY OF ACTIVATION OF ELECTRODUCTIVITY OF SOLUTIONS OF
DIMETHYLPYRROLIDINIUM TETRAFLUOROBORATE IN ACETONITRILE

Akimova I.A., Trukhina O.F., Stakhanova S.V., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation.

On the basis of the electrical conductivity of solutions of N,N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate in acetonitrile measured in the temperature range 20 - 60 °C, the activation energy of specific conductivity was determined. It is shown that the activation energy of conduction decreases with increasing temperature. It was found that with increasing temperature, the specific conductivity of solutions increases in direct proportion to the limiting high-frequency electrical conductivity of acetonitrile.

Key words: N,N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate, acetonitrile, electrical conductivity, activation energy, electrolyte, supercapacitor.

Введение

С развитием альтернативной и возобновляемой энергетики растет потребность в создании высокоэффективных устройств накопления и рекуперации энергии, одними из которых являются суперконденсаторы (СК) [1]. В симметричных двойнослойных СК энергия накапливается в двойном электрическом слое, возникающем на границе электрод-электролит. Прогресс в разработке высокоомощных СК во многом определяется использованием в их составе органических электролитов, представляющих собой, как правило, раствор соли четвертичного аммониевого основания в полярном апротонном органическом растворителе. В последние годы синтезирован ряд новых солей-ионогенов, обладающих высокой электрохимической стабильностью в широком интервале температур. Представителем таких ионогенов является тетрафторборат N,N-диметилпирролидиния (DMP·TFB), электролиты на основе которого обеспечивают более высокую ресурсную стабильность СК. Несмотря на то, что электролиты на основе DMP·TFB уже используются в ряде коммерческих СК, ион-молекулярное состояние соли-ионогена и свойства ее растворов слабо изучены. В первую очередь это касается значений электропроводности (ЭП) растворов DMP·TFB в полярных растворителях, знание которых в широком

интервале концентраций и температур необходимо для разработки электролитов с требуемым набором свойств в соответствии с конкретной областью использования СК [2].

Экспериментальная часть

В настоящей работе результаты кондуктометрических исследований растворов DMP·TFB в ацетонитриле (АН) использованы для выяснения влияния температуры на удельную электропроводность (ЭП) этих растворов и определения её энергии активации E_k .

Энергия активации E_k рассчитывалась по формуле (1) на основе измеренной через пять градусов удельной проводимости:

$$E_k = RT_2^2 \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}. \quad (1)$$

В уравнении (1) R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, κ_1 , κ_2 и κ_3 – величины удельной ЭП при температурах T_1 , T_2 и T_3 . Таким образом, с использованием уравнения (1) определяется среднее в интервале температур от T_3 до T_1 значение E_k [3,4].

Погрешность расчета энергии активации электропроводности E_k зависит, в основном, от погрешности разностей $\Delta\kappa$, которая определяется выражением:

$$\delta_{\Delta\kappa} = \delta_{\kappa} (\kappa_3 + \kappa_1) / (\kappa_3 - \kappa_1). \quad (2)$$

В этом выражении δ_k – относительная ошибка определения удельной ЭП (0,5 %). С учетом выражения (2) погрешность определения E_k запишется в виде:

$$\delta E_k = \delta_k [(k_3 + k_1) / (k_3 - k_1) + 1]. \quad (3)$$

Рассчитываемая с использованием уравнения (3) погрешность зависит от абсолютной величины разности $\Delta k = k_3 - k_1$ и значительно возрастает с уменьшением этой разности. В результате, при уменьшении разности Δk погрешность определения энергии активации ЭП может достигать нескольких десятков процентов. Вклад погрешности разности Δk в ошибку определения энергии активации ЭП зависит от природы электролита, поскольку относительные температурные коэффициенты ЭП кислот, щелочей и солей, сильных и слабых электролитов отличаются существенным образом. В результате, составляющая погрешности, вызванная ошибкой определения разности, в настоящей работе рассчитывалась для каждого конкретного случая. Эта погрешность составляет в среднем 0,6 – 0,9 кДж/моль и увеличивается с повышением температуры.

Зависимость энергии активации удельной ЭП растворов DMP·TFB в АН от температуры приведена на рис. 1. Как следует из приведенного графика, энергия активации ЭП разбавленных растворов DMP·TFB в АН уменьшается с ростом температуры и не зависит от концентрации раствора.

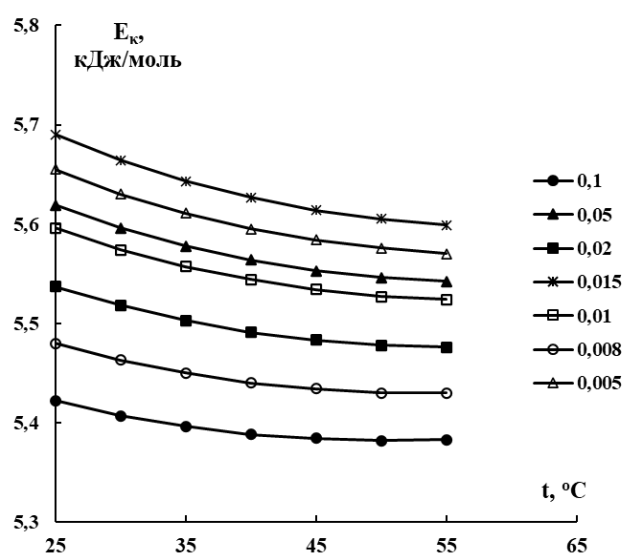


Рис. 1. Зависимость энергии активации электропроводности растворов DMP·TFB в АН от температуры; значения концентраций (моль/кг) указаны на графике

Наблюдаемое во всех исследованных растворах снижение энергии активации с повышением температуры можно также объяснить разрушением при нагревании собственной структуры раствора, что облегчает перемещение ионов под действием внешнего электрического поля. Энергия активации разбавленных растворов DMP·TFB в АН в пределах погрешности её определения ($\pm 0,8$ кДж/моль) не зависит от концентрации. Следует также отметить, что рассмотренная зависимость (рис. 1) по своему

характеру совпадает с температурной и концентрационной зависимостями энергии активации водных растворов сильных электролитов [5,6].

Возрастание с ростом температуры удельной электропроводности водных растворов неорганических солей в работах [6-9] объясняется повышением при нагревании величины предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП самого растворителя. Предельная ВЧ ЭП κ_∞ растворителя определяется выражением:

$$\kappa_\infty = \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau, \quad (4)$$

в котором ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость (ДП) растворов, ε_0 – абсолютная ДП вакуума (электрическая постоянная), τ – время дипольной диэлектрической релаксации.

В работах [6-9] показано, что при повышении температуры ЭП растворов неорганических солей κ возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП κ_∞ полярного растворителя:

$$\kappa = k \kappa_\infty = k \varepsilon_s \varepsilon_0 / \tau. \quad (5)$$

При этом, описываемая уравнением (5) зависимость выполняется как для водных [6,7], так и для неводных [8,9] растворов неорганических солей.

Для проверки существования рассматриваемой пропорциональности для растворов DMP·TFB в АН нами были построены зависимости $\kappa - \kappa_\infty$, рис. 2. На этом рисунке представлены кривые $\kappa - \kappa_\infty$ для трех растворов DMP·TFB в АН различной концентрации.

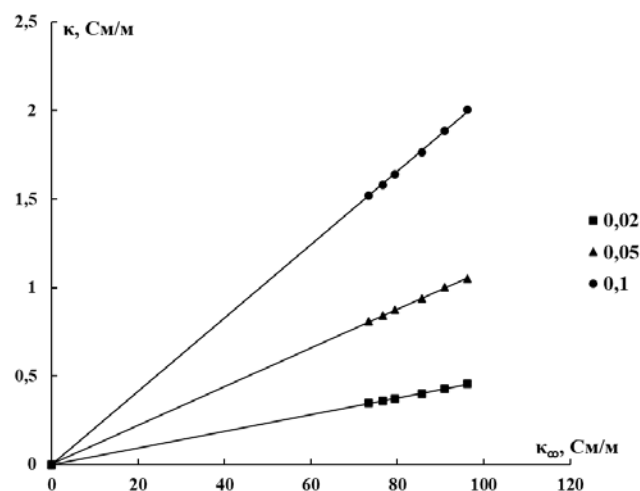


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности растворов DMP·TFB в АН от предельной высокочастотной проводимости растворителя; значения концентраций (моль/кг) указаны на графике

Как следует из рассматриваемых кривых (рис. 2), при повышении температуры удельная ЭП растворов DMP·TFB в АН возрастает прямо пропорционально отношению диэлектрической проницаемости κ к времени дипольной диэлектрической релаксации, т.е. повышение с ростом температуры удельной ЭП раствора DMP·TFB обусловлено влиянием

температуры на диэлектрические свойства самого растворителя [8,9].

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что при повышении температуры наблюдается уменьшение энергии активации удельной электропроводности разбавленных растворов тетрафторбората N,N-диметилпирролидиния, которое обусловлено разрушением при нагревании структуры раствора. В исследуемом интервале температур (20 – 60 °С) с ростом температуры удельная электропроводность возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной электропроводности растворителя (ацетонитрила).

Список литературы

1. Miller J.R., Simon P. Electrochemical capacitors for energy management. // Science. 2008. V. 321. P. 651-652.
2. Galimzyanov R. R., Stakhanova S. V., Krechetov I. S. et al. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors. // Journal of Power Sources, 495, 229442.
3. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность некоторых ионных жидкостей. //Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн.тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2008. С. 139-144.
4. Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность некоторых ионных жидкостей. //Физико-химические свойства растворов и неорганических веществ: сб. научн. тр. Вып. 182. -М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2008. С. 139-144.
5. Иванов А.А. Электропроводность водных растворов кислот и гидроксидов. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1989. Т. 32 (10). С. 13 – 16.
6. Щербаков В.В. Использование предельной высокочастотной электропроводности воды для описания зависимости удельной электропроводности водных растворов 1-1 электролитов от концентрации и температуры. // Электрохимия. 1992. Т. 28. № 2. С. 210-216.
7. Щербаков В.В., Ермаков В.И., Артёмкина Ю.М. Диэлектрические характеристики воды и электропроводность водных растворов электролитов //Электрохимия. 2017. Т. 53, № 12. С. 1554 – 1561.
8. Щербаков В., Артёмкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей /Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. 132 с.
9. Щербаков В.В., Артёмкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.

УДК 54.05

Катина А. В., Удодов И.А.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ЖИДКОГО КОНЦЕНТРАТА КОМПЛЕКСНЫХ ХЕЛАТНЫХ МИКРОУДОБРЕНИЙ ДЛЯ ПАСЛЕНОВЫХ ОВОЩНЫХ КУЛЬТУР (БАКЛАЖАНЫ, ТОМАТЫ)

Катина Анастасия Владимировна – бакалавр первого года обучения факультета естественных наук; Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия e-mail: katinaan4stasia@yandex.ru

Удодов Иван Александрович – кандидат химических наук, доцент, заместитель генерального директора ГУ «Научно-исследовательский институт «Реактивэлектрон» по научной работе, Украина, Донецк, улица Бакинских Комиссаров, 17А

В статье рассмотрена разработка химического состава и технологического метода синтеза жидких комплексных хелатных микроудобрений для внекорневой подкормки томатов и баклажан, адаптированных к почвенно-климатическим условиям Донбасса. В микрополевых испытаниях разработанные жидкие комплексные хелатные микроудобрения показали высокую эффективность. Анализ содержания биогенных микроэлементов в контрольных образцах томатов показали отсутствие накопления указанных микроэлементов в продуктах. Следует отметить, что ранее подобные исследования, учитывающие почвенно-климатические условия Донбасса, не проводились.

Ключевые слова: синтез, жидкие комплексные хелатные микроудобрения, биогенные микроэлементы, пасленовые овощные культуры.

TECHNOLOGICAL METHOD OF SYNTHESIS LIQUID CONCENTRATE COMPLEX CHELATED MICRONUTRIENT FERTILIZERS FOR EGGPLANTS AND TOMATOES

Katina A. V.¹, Udodov I. A.²

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

2 Research Institute «Reactivelectron», Donetsk, Ukraine

The article discusses development of the chemical composition and technological method for the synthesis of effective liquid complex chelated microfertilizers for tomatoes and eggplants adapted to the soil and climatic conditions of the Donbass. In tests, the developed liquid complex chelated microfertilizers for foliar top dressing of tomatoes and eggplants showed high efficiency. The analysis of the content of biogenic trace elements in the control samples of tomatoes showed the absence of accumulation of these trace elements in the products. Previously, such studies, taking into account the soil and climatic conditions of the Donbass were not conducted.

Keywords: synthesis, liquid complex chelated microfertilizers, biogenic microelements, solanaceae vegetable crops.

Введение

В современных технологиях растениеводства предполагается как использование новых высокопродуктивных сортов растений, так и их сбалансированное питание, которое включает в себя как макро-, мезо- и микроэлементы. Ключевую роль в питании растений играют незаменимые микроэлементы: медь, цинк, молибден, железо, марганец [1-4]. Таким образом становится просто необходимым использование комплексных микроудобрений. В современном мире наиболее эффективными среди всех видов удобрений, признаны хелатные комплексные микроудобрения, широко применяемые при выращивании различных сельскохозяйственных культур [1,5]. Однако, до 2014 года в Донецком регионе они не применялись, в особенности для овощных культур на открытом грунте, из-за отсутствия заинтересованности развития сельского хозяйства. Теперь пасленовые культуры занимают важное место в посевных площадях агропредприятий Донецкой народной республики, тем самым становится актуальным применение жидких комплексных хелатных микроудобрений (далее ЖКМУ) для увеличения

урожайности растений. Следует отметить, что ранее подобные исследования не проводились.

В рамках данной статьи рассматривается разработка химического состава и технологического метода синтеза эффективных ЖКМУ для томатов и баклажан, адаптированных к почвенно-климатическим условиям Донбасса.

Экспериментальная часть

Для более точного подбора композиций ЖКМУ, нами был проведён анализ почвы опытного участка. Содержание подвижных форм Mn, Zn, Cu и Co определяли по Крупскому-Александровой (экстрагирующий раствор – ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH = 4,8; Cu, Co по ГОСТ Р 50683-94 Почвы; Mn по ГОСТ Р 50685-94 Почвы; Zn по ГОСТ Р 50686-94 Почвы), а Mo – по Григгу (экстрагирующий раствор – оксалатный буферный раствор с pH=3,3 по ГОСТ Р 50689-94 Почвы). Результаты определения, а также предельно допустимые концентрации указанных микроэлементов (Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06) в почве экспериментального участка представлены на рисунках 1, 2.

Оценка обеспеченности подвижными формами микроэлементов проводилась в соответствии с рекомендациями работы [5]. Результаты

свидетельствуют о крайне низком (за исключением марганца) содержании доступных для растений биогенных микроэлементов.

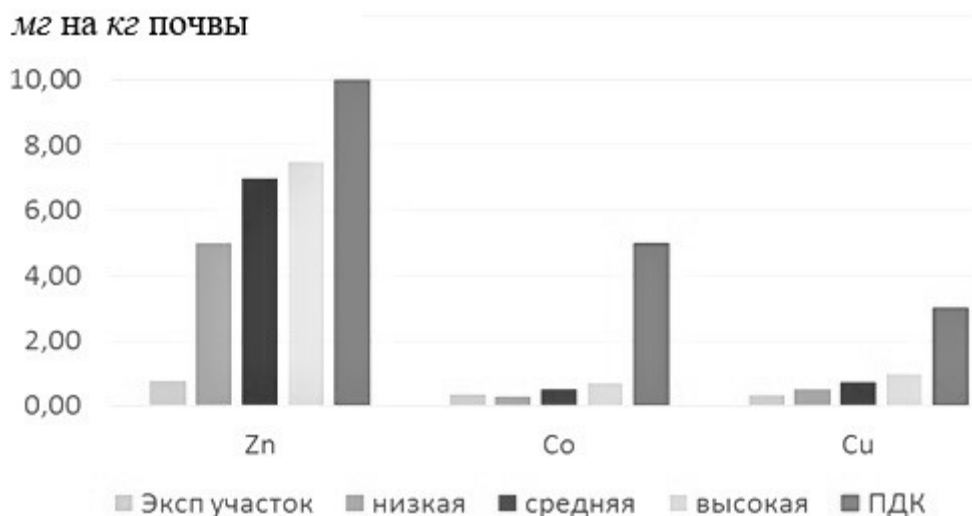


Рис. 1. Обеспеченность почвы экспериментального участка подвижными формами цинка, кобальта и меди

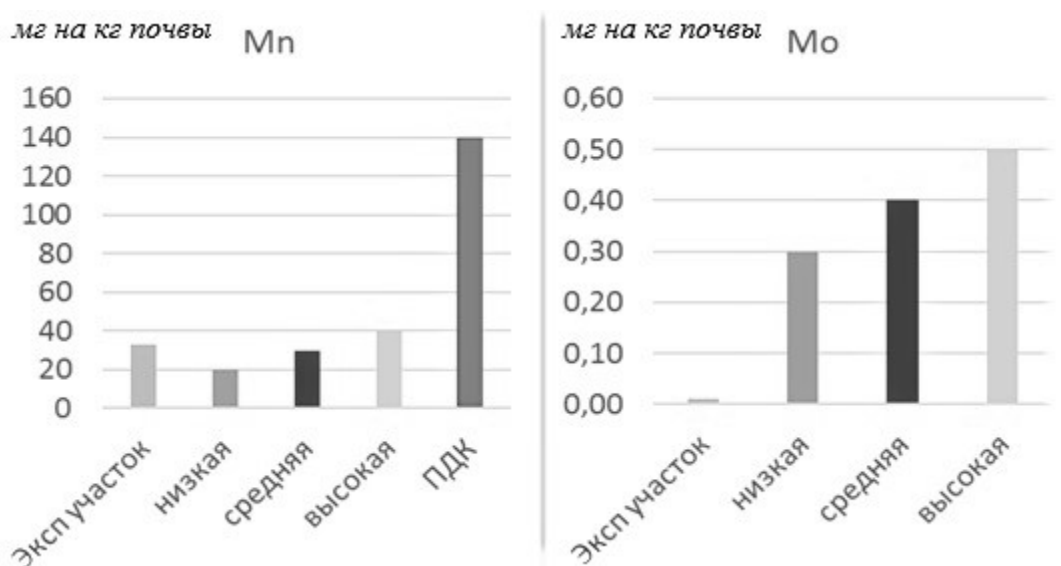


Рис. 2. Обеспеченность почвы экспериментального участка подвижными формами марганца и молибдена

Основные требования к сырьевым компонентам, технологическим процессам и качеству жидких комплексных микроудобрений:

1. ЖКМУ должны включать как макро- так и микроэлементы, содержание которых может изменяться в широких пределах. Для приготовления рабочих растворов допускается применение вод средней жёсткости (6-7 мг-экв/л).

2. Сырьевые компоненты должны быть хорошо растворимы в воде, процессы растворения и реакции в водных растворах должны протекать без значительных тепловых эффектов. В качестве основных сырьевых компонентов нами были выбраны гидраты сульфатов меди, марганца, цинка и кобальта, а также $\text{Na}_4\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тетранатриевая соль и парамолибдат аммония. Для регулирования концентрации макроэлементов в составе жидких комплексных микроудобрений в качестве сырьевых

компонентов определены: монокалий фосфат, сульфат калия, гидроксид калия, нитрат аммония и карбамид.

3. Применение разрабатываемых жидких комплексных микроудобрений для внекорневой подкормки томатов и баклажан должно иметь значимый эффект.

На основе литературных данных и результатов собственных исследований нами был определён базовый состав микроудобрений для томатов и баклажанов [3,6]:

Таблица 1. Химический состав жидких комплексных микроудобрений для внекорневой подкормки овощных культур: томаты, баклажаны

Zn	Cu	Mn	Co	Mo	P	K	N
8,0	8,0	12,5	0,5	5,0	12,6	19,5	30,0

Стимулятор роста: янтарная кислота 2 г/л

В отличие от наиболее широко известных аналогов предложенные нами композиции микроудобрений для томатов и баклажанов содержат более высокие концентрации марганца, кобальта и молибдена, обусловленных малым содержанием подвижных форм микроэлементов в почвах Донбасса [7-8].

Во избежание в процессе синтеза образования малорастворимых осадков, нами были обозначены и экспериментально отработаны следующие стадии:

Стадия 1. Приготовление раствора комплексонов меди, марганца, цинка и кобальта в присутствии избытка ЭДТА.

Изначально проводим растворение гидратированных сульфатов меди, цинка, кобальта и марганца в подкисленной до pH ~ 1-3 водопроводной воде. При таких значениях pH происходит практически полное удаление карбонатов из воды. Далее проводим хелатирование: добавляем Трилон Б с 5-7% избытком относительно стехиометрических коэффициентов и корректируем pH среды до 7,2-8,0 прибавлением аммиака или КОН (*раствор 1*).

В избытке ЭДТА малорастворимые соединения кальция и магния, содержащиеся в жесткой водопроводной воде, растворяются, тем самым повышается устойчивость комплексов.

Также, коррекция pH среды до слабощелочной обосновано тем, что в кислой среде избыток Трилона Б практически не растворим, а только при pH больше 7 сравнительно малорастворимые двузамещенные соли ЭДТА переходят в хорошо растворимые тризамещенные соли, что подтверждается как экспериментальными данными, так и проведенным нами теоретическим расчетом образования различных форм ЭДТА (рис. 3) [9-11]. Таким образом, при постоянной температуре, в первом приближении, соотношение различных форм ЭДТА зависит только от значения pH.

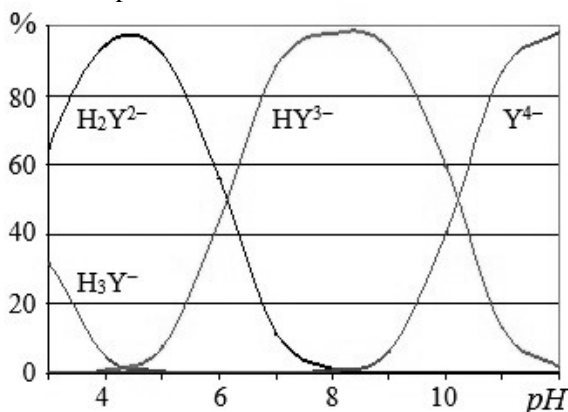


Рис. 3. Образование различных форм диссоциации ЭДТА (H₄Y) в зависимости от pH. Расчет по модели, изложенной в работе [9].

Необходимо четко обозначить границы pH среды, так как уже при pH 8,5-9,0 комплексоны разлагаются при соотношении металл:лиганд 1:1.

Стадия 2. Приготовление раствора дигидрофосфата калия, коррекция pH и содержания калия прибавлением к раствору гидроксида и сульфата калия. (*раствор 2*)

Раствор дигидрофосфата калия имеет кислую среду, что при смешивании растворов 1 и 2 к образованию осадка Na₂H₂Y·2H₂O. Поэтому раствор KH₂PO₄ нейтрализуют раствором КОН до pH ≈ 7, что соответствует примерно равной концентрации ионов H₂PO₄⁻ и HPO₄²⁻ (рис. 4).

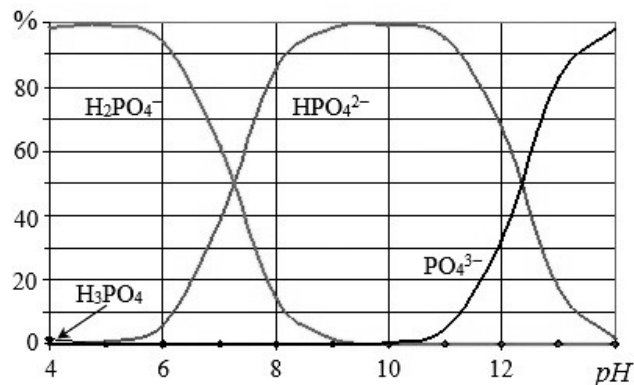


Рис. 4. Образование различных форм диссоциации H₃PO₄ в зависимости от pH. Расчет по модели, изложенной в работе [10].

Расчёты показывают, что не следует допускать превышение pH больше 10, так как в этом случае возможно разрушение комплексонов с образованием малорастворимых средних фосфатов.

Стадия 3. Смешивание согласованных по pH растворы 1 и 2 (*раствор 3*)

Практически установлено, что при смешивании растворов комплексонов Mn, Cu, Zn и Co (pH = 7-8) с растворами фосфатов (pH ≈ 6-8) образование осадков малорастворимых средних фосфатов не происходит.

Стадии 4-5. Приготовление парамолибдата (молибдата) аммония (*раствор 4*) и смешивание согласованных по pH растворов 3 и 4 (*раствор 5*).

Стадии 4-5 отработаны практически. Парамолибдат аммония растворяют в концентрированном растворе аммиака до pH ≈ 7-8 и приливают к раствору, полученному на стадии 3.

Стадия 6. Коррекция pH и содержания азота прибавлением карбамида.

Прибавлением растворов азотной кислоты или аммиака доводят значение pH до величины 7,2-8,0. Затем прибавляют расчётное количество карбамида и доводят объём жидких комплексных микроудобрений до заданной величины.

Таким образом, оптимальные условия синтеза: pH ≈ 7,2-8,0; t = 20-40 °C .

Проведенные эксперименты и определение устойчивости ЖКМУ показывают, что для приготовления рабочих растворов (разбавление 1:100, 1:200) подходит водопроводная вода и природные воды Донбасса.

Рабочие растворы готовились разбавлением 50 мл концентрата в 10 л водопроводной воды. Для

сравнения эффективности ЖКМУ по сравнению с другими видами удобрений, нами были выбраны органические удобрения, которые вносились в дозе 5 кг на ряд.

Использовалась рассада следующих овощных культур: баклажаны сорта «Алмаз», томат сорта «Медовый спас». Внекорневую подкормку комплексными микроудобрениями проводили после укоренения рассады, а также в фазах начала бутонизации и активного плодоношения. В связи с тем, что период плодоношения перца, томатов и баклажан продолжается несколько месяцев, для оценки урожайности проводилось несколько сборов плодов.

Для баклажан, в обоих случаях применение удобрений приводит к существенному повышению урожайности и может быть экономически выгодным (в случае применения органических удобрений урожайность увеличивается на 64,9%, а в случае применения микроудобрений – на 48,4%). Применение микроудобрений в данном случае может рассматриваться как альтернатива органическим.

Урожайность томатов на всех стадиях плодоношения в результате применения микроудобрений выше, чем в случае применения органических удобрений. Общее повышение урожайности томатов составляет 58% при внекорневой подкормке микроудобрениями и всего 4% при подкормке органическими удобрениями.

Заключение

На основании проведенных экспериментов, нами были сформулированы следующие выводы. В ходе работы был разработан химический состав эффективных ЖКМУ для внекорневой подкормки томатов и баклажан. Химический состав микроудобрений адаптирован к почвенно-климатическим условиям Донбасса, микроудобрения устойчивы в слабощелочных почвах Донбасса.

Проведена разработка и оптимизация технологического метода получения жидких комплексных хелатных микроудобрений. Метод является ресурсо- и энергосберегающим – синтез ЖКМУ протекает с достаточной скоростью при комнатных температурах.

В микрополевых опытах показана эффективность предложенных микроудобрений для томатов и

баклажан. Увеличение урожайности в результате внекорневых подкормок жидкими комплексными микроудобрениями для томатов составляет 58%, а для баклажан – 48%.

Список литературы

1. Анспок, П.И. Микроудобрения / П.И. Анспок. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1990. – 272 с.
2. Битюцкий, Н.П. Микроэлементы и растение: учебное пособие / Н.П. Битюцкий. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1999. – 232 с.
3. Рак, М.В. Система применения микроудобрений под сельскохозяйственные культуры: рекомендации / М.В. Рак и др. – РУП «Институт почвоведения и агрохимии НАН Беларуси». – Минск, 2006. – 27 с.
4. Сыщиков, Д.В. Влияние комплекса хелатов микроэлементов на ростовые показатели растений на начальном этапе онтогенеза / Д.В. Сыщиков, С.А. Приходько, И.А. Удодов, О.В. Сыщикова // Промышленная ботаника: сб. научн. тр. – Донецк: ГУ «Донецкий ботанический сад». – 2017. – № 17. – С. 35-41.
5. Булыгин, С.Ю. Микроэлементы в сельском хозяйстве / С.Ю. Булыгин и др. – 3-е изд. доп. – Днепропетровск, Січ; 2007. – 100 с.
6. Катальмов, М.В. Микроэлементы и микроудобрения / М.В. Катальмов. – М.: Химия, 1965. – 331 с.
7. Патент Украины на полезную модель № 34209.
8. Патент Российской Федерации № 2278868.
9. Батлер, Дж. Н. Ионные равновесия: Пер. с англ. – Л.: «Химия», 1973. – 448 с.
10. Бугаевский, А.А. Расчёт химических равновесий в растворе / А.А. Бугаевский. – Харьков: Вища школа. Изд-во при Харьк. Ун-те, 1980. – 136 с.
11. Голевич, Т.В. Моделирование процессов комплексообразования в рабочих растворах хелатных микроудобрений на основе ЭДТА / Т.В. Голевич, И.Л. Сидак // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. докл. XI Межд. конф. аспирантов и студентов. – Донецк: ГОУ ВПО «ДОННТУ», 2017. – 518 с.

УДК 544.6.018.

Галимзянов Р.Р., Табаров Ф.С., Стаханова С.В., Кречетов И.С., Астахов М.В.

ОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С РАСШИРЕННОЙ НИЖНЕЙ ГРАНИЦЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА ЭКСПЛУАТАЦИИ

Галимзянов Руслан Равильевич – инженер кафедры физической химии НИТУ МИСИС*;

e-mail: galmzyanov@misis.ru

Табаров Фаррух Саадиевич – кандидат технических наук, доцент филиала НИТУ МИСИС в г. Душанбе; Таджикистан, Душанбе, 734012, ул. Назаршоева, 7.

Стаханова Светлана Владленовна – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Кречетов Илья Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физической химии НИТУ "МИСиС"*;

Астахов Михаил Васильевич – профессор, доктор химических наук, заведующий кафедрой физической химии НИТУ МИСИС*;

*ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, Москва, 119049, Ленинский проспект, дом 4.

Разработаны органические многокомпонентные электролиты для эксплуатации симметричных двойнослойных суперконденсаторов (СК) в расширенном интервале температур: от -60 °С до +60 °С. Определены оптимальный состав смеси растворителей и концентрация ионогена. Разработанные электролиты обеспечивают высокие ёмкостные, энергетические, мощностные и ресурсные характеристики СК во всем интервале температур, в том числе высокий ток разряда после хранения в течение нескольких суток при температуре -60 °С.

Ключевые слова: суперконденсатор, органический электролит, низкотемпературный электролит, этилацетат, ацетонитрил, тетрафтороборат метилтриэтиламмония

ORGANIC ELECTROLYTES FOR SUPERCAPACITORS WITH EXTENDED LOWER BOUNDARY OF THE OPERATION TEMPERATURE INTERVAL

Galimzaynov R.R.¹, Tabarov F.S.², Stakhanova S.V.³, Krechetov I.S.¹, Astakhov M.V.¹

¹Physical Chemistry Division. National University of Science and Technology MISiS;

Leninsky Prospekt, 6. Moscow, 119049. Russia

²Dushanbe Branch of National University of Science and Technology MISiS, Nazarshoeva 7, Dushanbe, 734012, Tajikistan;

³Analytical chemistry department. Mendeleev University of Chemical Technology. Miusskaya Square, 9. Moscow, 125047. Russia

The article discusses the development of an electrolyte that ensures the stable operation of supercapacitors (SC) in a wide temperature range from - 60 °C to +60 °C and is suitable for commercialization. SC cells based on this electrolyte have a high cyclic stability of capacitance at +60 °C and provide a high discharge current after a long stay in a charged state at - 60 °C. We investigated the electrochemical characteristics of SC based on various mixtures of electrolytes optimized with co-solvents, such as ethyl acetate, propyl acetate, and butyl acetate, in the temperature range from -60 to +60 °C.

Keywords: non-aqueous electrolyte, ethyl acetate, acetonitrile, supercapacitor, low temperature, triethylmethylammonium tetrafluoroborate

Введение

Спрос на энергосберегающие устройства, которые могли бы работать в условиях резко-континентального климата, когда зимой температура может опуститься до минус 50-60 °С, а летом достигать 40 °С, высок и продолжает расти. Особую актуальность разработка таких устройств приобретает в связи с перспективой развития Арктики и регионов Крайнего Севера, где наряду с автономными источниками энергии необходимы эффективные устройства ее хранения [1]. Суперконденсаторы (СК), как устройства для накопления и хранения электрической энергии, в которых процессы заряда-разряда не связаны с протеканием химических реакций, значительно лучше

сохраняют свои эксплуатационные характеристики в условиях отрицательных температур по сравнению с аккумуляторами различных типов [2]. Накопление энергии в СК происходит в двойном электрическом слое на границе электрод-электролит. Большинство СК выпускается в настоящее время с органическими электролитами, обеспечивающими широкое электрохимическое окно эксплуатации СК, как правило, 2,7 – 3 В [3]. Температурный интервал эксплуатации СК также определяется свойствами применяемого в его составе электролита; причем нижний предел температурного интервала обусловлен температурой кристаллизации растворителей, применяемых в составе электролитов — ацетонитрила (-44 °С) и

пропиленкарбоната (-48 °С). Большинство производителей СК рекомендуют эксплуатировать СК при температурах от -40 °С до $+60$ °С. Таким образом, исследования по разработке СК, которые могли бы сохранять высокие эксплуатационные характеристики в широком диапазоне температур — от экстремально низких до повышенных — чрезвычайно актуальны. Целью данной работы является разработка пригодного к коммерциализации электролита, обеспечивающего стабильную работу СК в расширенном интервале температур — от -60 °С до 60 °С. СК с таким электролитом должен после выдержки в течение нескольких суток в заряженном состоянии при -60 °С обеспечить высокий ток разряда (так называемый «холодный запуск»).

Экспериментальная часть

В большинстве промышленно выпускаемых СК используются электролиты на основе ацетонитрила (АН), в качестве солей-ионогенов используются соли четвертичных аммониевых оснований, такие как тетрафторборат триэтилметиламмония (ТЕМА·ТФВ) и тетрафторборат тетраэтиламмония (ТЕА·ТФВ) [4]. Для разработки низкотемпературного электролита в качестве ионогена использовали соль ТЕМА·ТФВ, так как она обладает наиболее высокой растворимостью в ацетонитриле даже при низких температурах, что дает возможность приготовить электролит с достаточно высокой концентрацией ионогена; в качестве основного растворителя использовали ацетонитрил. Основной стратегией создания электролитов для эксплуатации при температурах ниже минус 40 °С является введение в их состав соразтворителей, обладающих низкими температурой кристаллизации и вязкостью. Кроме того, определяющим требованием, предъявляемым ко всем

компонентам электролита, является высокая электрохимическая устойчивость, то есть отсутствие окислительно-восстановительных процессов при потенциалах, достигаемых при зарядке СК. Известно, что данной совокупности требований соответствуют растворители, относящиеся к классам простых и сложных эфиров: тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, 1,3-диоксолан, этилацетат, этилацетат (ЕА) и др. [5, 6]. В данной работе, кроме названных соразтворителей использовали пропилацетат и бутилацетат. Их температуры плавления ниже предполагаемого низкотемпературного предела эксплуатации СК, а температуры кипения значительно выше высокотемпературного предела. Для оценки эффективности этих соразтворителей с точки зрения снижения температур плавления электролитов были приготовлены смеси ацетонитрила с данными эфирами в объемном соотношении 3:1, затем 1 М растворы соли ТЕМА·ТФВ в данных смесях и методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры плавления полученных электролитов. Введение простых эфиров в состав электролита эффективно снижает температуру кристаллизации (таблица 1). Однако испытания СК с данными электролитами показали, что введение значительного количества любого из простых эфиров в электролит резко снижает его электрохимическую устойчивость. При ресурсных испытаниях даже при комнатной температуре резко снижаются ёмкостные характеристики ячейки СК, наблюдается интенсивное газовыделение, приводящее в ряде случаев к разгерметизации ячеек.

Таблица 1 – Характеристики растворителей [1] и температуры плавления электролитов состава ацетонитрил - соразтворитель с объемной долей соразтворителя 25 % и концентрацией ТЕМА·ТФВ 1 моль/л

Растворитель	Температура плавления растворителя, °С	Температура плавления растворителя, °С	Вязкость растворителя, мПа·с (25 °С)	Температура плавления электролита, °С
Тetraгидрофуран	-109	66	0,46	-72
2-Метилтетрагидрофуран	-137	80	0,47	-75
1,3-Диоксолан	-95	78	0,59	-68
Этилацетат	-84	77	0,45	-63
Пропилацетат	-95	102	0,60	-61
Бутилацетат	-78	126	0,68	-60

Среди рассмотренных сложных эфиров наиболее эффективно снижает температуру плавления электролита этилацетат (таблица 1). Именно этот компонент и использовали в дальнейшем в качестве соразтворителя для приготовления низкотемпературных электролитов. Оптимальным по ряду параметров оказался электролит с объемной долей ЕА 30 % и концентрацией ТЕМА·ТФВ 1,2 моль/л [7]. Электролит этого состава обладает наиболее высокой удельной электропроводностью при низких температурах – около $10,5$ мСм/см при -60 °С, Результаты исследования ячеек СК с этим электролитом

методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при различных температурах приведены на рисунке 1. Кривые ЦВА во всем исследуемом температурном интервале незначительно отличаются друг от друга, что говорит о успешном функционировании СК с практически полным сохранением ёмкостных характеристик при -60 °С. Для определения ресурсной стабильности СК с разработанным электролитом было проведено длительное циклирование методом гальваностатического заряда-разряда в течение 10000 циклов при комнатной температуре; кривая ЦВА

образца после ресурсного испытания также приведена на рисунке 1.

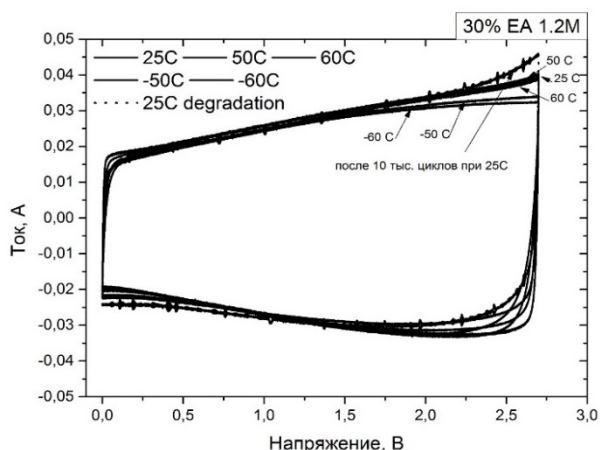


Рис.1. Кривые ЦВА для ячеек СК с электролитом на основе смеси этилацетата с ацетонитрилом при температурах от -60°C до 60°C ; скорость развертки напряжения 20 мВ/с

В ходе испытаний подтверждена высокая электрохимическая стабильность электролита: видно, что снижения ёмкостных характеристик ячейки СК не произошло, наблюдается лишь незначительное увеличение токов утечки в конце зарядки. Следующим этапом испытания электролита стало изготовление полноразмерного элемента СК и его испытания по схеме «холодного запуска»: заряженный элемент СК выдерживали трое суток при температуре -60°C , затем разряжали на сопротивление. В этих условиях первый цикл разряда СК происходил, как правило, с силой тока, ниже требуемой, хотя при последующем циклировании характеристики достигали расчетных значений. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что электролиты на основе АН содержанием ЭА 30 % и концентрацией соли ТЕМА·ТФВ 1,2 моль/л могут быть использованы для эксплуатации СК в интервале температуры от -60°C до 60°C , однако не могут использоваться в условиях «холодного запуска».

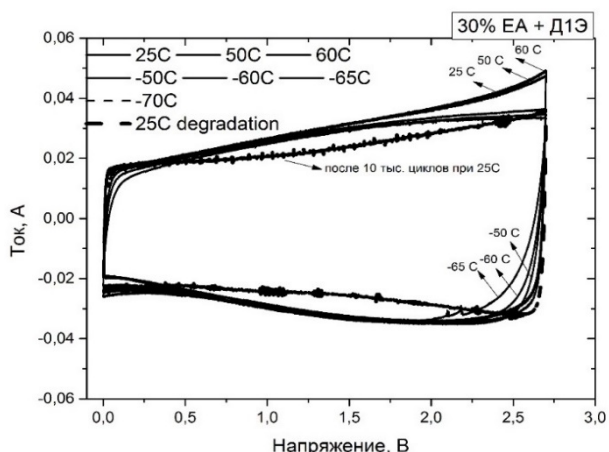


Рис.2. Кривые ЦВА для ячеек СК с электролитом на основе смеси этилацетата и ацетонитрила с добавкой диэтилового эфира при температурах от -65°C до 60°C ; скорость развертки напряжения 20 мВ/с

Для обеспечения безотказной работы СК было предложено ввести в состав разработанного

электролита компонент, способный дополнительно снизить вязкость электролита, а именно диэтиловый эфир (ДЭ). С учетом пожароопасности и потенциальной электрохимической неустойчивости ДЭ этим компонентом заменяли не более 5-10 % ЭА.

Результаты исследования ячеек с данным электролитом методом ЦВА показали, что введение ДЭ позволяет снизить нижнюю границу температурного интервала эксплуатации СК еще на 5°C , до -65°C , причем существенного снижения ёмкостных характеристик по сравнению с этими величинами, измеренными при комнатной температуре, не происходит (рис. 2).

Испытания в режиме «холодного пуска» подтвердили работоспособность электролита в этих условиях. Ячейки СК с содержащим ДЭ электролитом также подвергали ресурсным испытаниям при комнатной температуре; после 10000 циклов гальваностатического заряда-разряда ячейки демонстрируют поведение, характерное для двойнослойного СК, сохранив более 80 % от первоначальной ёмкости (рис. 2).

Заключение

Таким образом, разработаны органические многокомпонентные электролиты для эксплуатации СК в расширенном интервале температур: от -60°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Разработанные электролиты обеспечивают высокие ёмкостные, энергетические, мощностные и ресурсные характеристики СК во всем интервале температур, в том числе высокий ток разряда после хранения в течение нескольких суток при температуре -60°C . Один из вариантов многокомпонентного электролита внедрен в производство суперконденсаторных модулей ООО «ТЭЭМП».

Список литературы

1. Указ Президента России. [Основы государственной политики РФ в Арктике до 2035 года](#). М. 2020.
2. Lu M., Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors: materials, systems, and applications. – John Wiley & Sons, 2013.
3. Zhong C., Hu W. Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. – CRC press, 2016.
4. Ue M., Ida K., Mori S, Electrochemical properties of organic liquid electrolytes based on quaternary onium salts for electrical double-layer capacitors // J. Electrochem. Soc. 1994. V. 141. P. 2989–2996.
5. М. В. Астахов, Л. А. Пунтусова, Р. Р. Галимзянов, И. С. Кречетов, А. В. Лисицын, Н. В. Свириденкова, С. В. Стаханова. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при повышенных температурах // *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 61. № 1. С. 67-75.
6. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., et al. Electrolytes for Li-ion transport–Review // *Solid State Ionics*. 2015. V. 276. P. 107-126.
7. Galimzyanov R. R., Stakhanova S. V., Krechetov I. S. et al. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors. // *Journal of Power Sources*. 2021. V. 495, P. 229442.

УДК 541.8: 544.4

Гороховская Э.А., Межуев Я.О., Щербаков В.В.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ДОПАМИНА ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гороховская Элина Александровна, студент факультета естественных наук, e-mail: el2698@yandex.ru;
 Межуев Ярослав Олегович, доктор химических наук, заведующий кафедрой биоматериалов; valsorja@mail.ru
 Щербаков Владимир Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, e-mail: shcherb@muctr.ru;

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

В интервале температур 10 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) реакционных смесей допамин (ДА) – персульфат калия (ПК) с различными исходными концентрациями ДА и ПК. Определена удельная ЭП реакционной смеси в процессе окисления и после завершения реакции. Определены константы скоростей реакции и величины энергий активации.

Ключевые слова: допамин, персульфат калия, кинетика окисления, удельная электропроводность, кондуктометрический метод.

STUDY OF THE KINETICS OF DOPAMINE OXIDATION BY POTASSIUM PERSULPHATE IN AQUEOUS SOLUTION BY THE CONDUCTOMETRIC METHOD

Gorokhovskaya E.A., Mezhuев Ya.O., Shcherbakov V.V.

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

The specific electrical conductivity (EC) of the dopamine (DA) - potassium persulfate (PC) reaction mixtures with different initial concentrations of DA and PC was measured in the temperature range of 10 - 65 °C. The specific EP of the reaction mixture was determined during the oxidation process and after the completion of the reaction. The reaction rate constants and activation energies are determined.

Keywords: dopamine, potassium persulfate, oxidation kinetics, electrical conductivity, conductometric method.

Введение

В современном мире исследования, основанные на изучении биологически активных веществ, представляют научный интерес для общества. Дофамин (ДА) является нейромедиатором и гормоном, который принимает участие в «системе поощрения» мозга и оказывает воздействие на различные системы организма. Уделено большое внимание исследованиям, связанным с установлением причины и механизма окисления ДА до о-хинона, который предположительно является причиной возникновения болезни Паркинсона.

В предыдущей работе [1] была показана возможность использования кондуктометрического метода для изучения окисления дофамина персульфатом калия. Исследование было проведено при с 0,01 М растворами ДА и ПК при соотношении компонентов 1:1. В ходе работы были использованы растворы исходных веществ с концентрациями равными 0,01 М. В результате обработки экспериментальных данных было установлено, что реакция протекает по первому порядку, а её энергия активации равна 63,4 кДж/моль.

Окисление дофамина ионами персульфата описывается уравнением реакции, представленным на рис. 1. В результате протекания данной реакции происходит восстановление ионов $S_2O_8^{2-}$ с образованием ионов HSO_4^- .

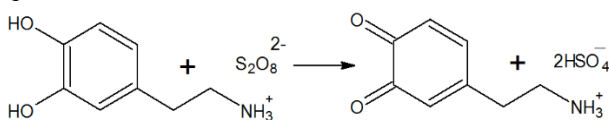


Рис. 1. Уравнение реакции окисления дофамина персульфат ионом

Экспериментальная часть

В настоящей работе были проведены кинетические исследования при соотношении дофамина и персульфата калия 1:2 и 1:4. Для измерений были приготовлены две серии растворов с концентрациями ДА и ПК: 0,005 М и 0,01 М; 0,01 М и 0,02 М, а также 0,02 М и 0,08 М. Растворы перед смешением предварительно выдерживали 5 – 10 минут в термостате до достижения температуры эксперимента, после чего их смешивали и заливали в измерительную ячейку. Время фиксировалось с помощью секундомера. Измерения сопротивления раствора в ячейке проводилось от 3 часов при высоких значениях температур (35 – 65 °С) до 5 – 6 часов при низких (10 – 25 °С). Типичная зависимость изменения ЭП в процессе окисления ДА при соотношении веществ 0,01 М и 0,02 М приведена на рис. 1.

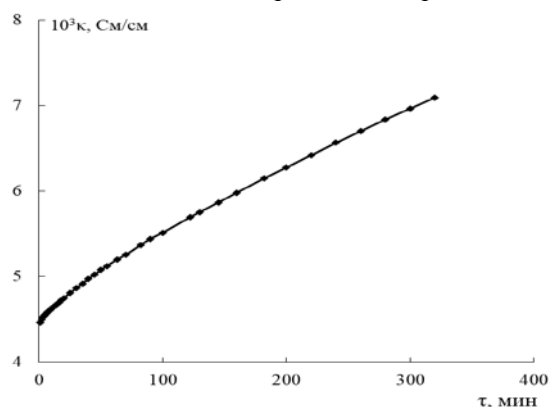


Рис. 1. Возрастание удельной проводимости в процессе взаимодействия дофамина с персульфатом калия при температуре 35 °С; соотношение ДА:ПК=0,01:0,02

Важнейшим вопросом обработки экспериментальных данных является определение удельной проводимости исходных и конечных растворов, поскольку эти величины являются исходными параметрами, которые используются при обработке результатов эксперимента. Если при сравнительно невысоких температурах ($t < 30$ °С) измеряемое сопротивление смеси $R_{(t \rightarrow 0)}$ не очень сильно отличается от его начального значения (за счет медленного протекания реакции), то при повышенных температурах ($t \geq 30$ °С) не представляется возможным определить величину $\kappa_{(t \rightarrow 0)}$, поскольку исследуемая реакция протекает с достаточно высокой скоростью. Определение $\kappa_{(t \rightarrow 0)}$ возможно в предположении об аддитивности значений удельной электропроводности растворов ДА и ПК при соотношении 1:2, которые были измерены в интервале температур 10 – 65 °С. Как следует из представленных в табл. 1 данных,

наблюдается хорошее совпадение рассчитанных по правилу аддитивности и экспериментальных значений удельной ЭП смеси в начальный момент времени. Это позволяет при обработке кинетических зависимостей использовать в качестве исходных аддитивные значения $\kappa_{адд}$ и повысить, тем самым, точность расчетов в особенности при высоких температурах.

Конечный раствор, полученный в результате проведения реакции, анализировался несколько раз во всем исследованном интервале температур (10 – 65 °С). При этом полученные значения ЭП, хорошо воспроизводились – расхождение между измеренными несколько раз величинами κ не превышали 1 – 2 %. Конечные величины удельной ЭП смеси приведены в табл. 2. В табл. 2 приведены также величины отношения удельных ЭП конечных и начальных ($\kappa_{кон.}/\kappa_{адд.}$) растворов.

Таблица 1. Результаты определения удельной электропроводности κ (См/см) исходных растворов (0,01 М и 0,02 М) в интервале температур 10 – 60 °С

t, °С	$10^3 \cdot \kappa$ ДА	$10^3 \cdot \kappa$ ПК	$10^3 \cdot \kappa_{адд.}$	$10^3 \cdot \kappa_{эксп}$
10	0,6736	-	-	6,849
15	0,7544	-	-	7,412
20	0,8443	7,100	6,256	-
25	0,9367	7,721	6,784	5,629
30	1,029	8,324	7,295	-
35	1,130	8,902	7,772	4,461
40	1,231	9,452	8,222	-
45	1,334	12,10	10,77	10,69
50	1,438	10,54	9,103	-
55	1,548	11,04	9,495	10,34
60	1,649	11,54	9,892	-
65	1,766	12,01	10,25	13,07

Таблица 2. Результаты определения удельной электропроводности $\kappa_{кон.}$ (См/см) конечного раствора в интервале температур 10 – 65 °С; соотношение концентраций ДА:ПК=0,01:0,02

t, °С	$1000 \cdot \kappa_{кон.}$	$\kappa_{кон.}/\kappa_{адд.}$	t, °С	$1000 \cdot \kappa_{кон.}$	$\kappa_{кон.}/\kappa_{адд.}$
10	6,849	-	45	17,04	1,58
15	7,412	-	55	17,71	1,87
25	7,979	1,18	65	19,03	1,86
35	9,035	1,16			

Для всех соотношений концентраций и компонентов было установлено, что скорость окисления ДА подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. На рис. 2 в качестве примера приведена зависимость $\ln C$ от времени для реакции окисления, протекающей при температуре 35 °С при соотношении концентраций ДА:ПК=0,01:0,02.

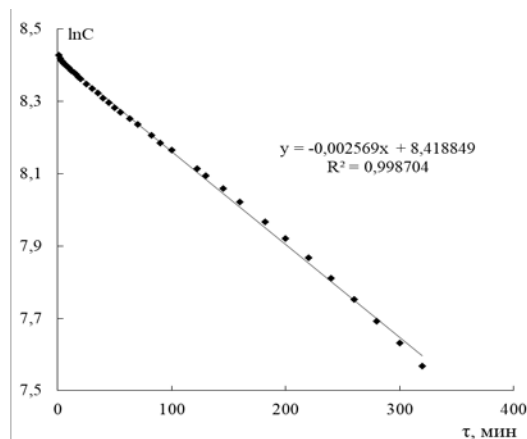


Рис. 2. Зависимость логарифма концентрации дофамина ($\ln C$) от времени (τ) для реакции окисления дофамина при температуре 35 °С; соотношение концентраций ДА:ПК=0,01:0,02

По тангенсу угла наклона полученных в интервале температур 10 – 60 °С в координатах $\ln C = f(\tau)$ прямых были определены величины констант скоростей реакций окисления ДА персульфатом калия при различных соотношениях, табл. 3,4,5. Энергия активации исследуемой реакции была определена на основе анализа зависимости $\ln k$ от $1/T$.

Таблица 3. Константы скорости реакции при соотношении веществ 0,005 М и 0,01 М в интервале температур 15 – 65 °С

t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹	t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹
15	4,770	45	68,51
25	13,60	55	137,6
35	24,16	65	206,0

Таблица 4. Константы скорости реакции при соотношении веществ 0,01 М и 0,02 М в интервале температур 10 – 65 °С

t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹	t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹
10	3,210	45	92,22
15	5,310	55	163,5
25	11,09	65	229,6
35	25,69		

Таблица 5. Константы скорости реакции при соотношении веществ 0,02 М и 0,08 М в интервале температур 25 – 65 °С

t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹	t, °С	10 ⁻⁴ k, мин ⁻¹
25	16,01	45	70,66
35	29,29	65	297,0

Заключение

Энергия активации при соотношении веществ 0,005 М и 0,01 М оказалась равной 62,2 кДж/моль; при 0,01 М и 0,02 М – 65,2 кДж/моль; при 0,02 М и 0,08 М – 62,3 кДж/моль. Полученные величины хорошо согласуются величиной энергии активации, полученной в работе [1] для соотношения компонентов 0,01 и 0,01 (63,4 кДж/моль).

Список литературы

1. Гороховская Э. А., Межуев Я. О., Щербаков В. В. Применение кондуктометрического метода для изучения кинетики окисления допамина персульфатом калия в водном растворе // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. №7. С. 20-22.
2. Juan S.A., Irmgard P. Mechanisms of Dopamine Oxidation and Parkinson's Disease. //Springer Science+Business Media New York. 2014. P. 865-883.

УДК 678.742:539.3:548.528

Непомнящих В.В., Лямкин Д.И., Жемерикин А.Н., Рудаков Г.Ф

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ ПОЛИМЕРА И МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Непомнящих Виктория Владимировна студентка 5-го года обучения кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений; Nepomnyashchih_VV@muctr.ru

Лямкин Дмитрий Иванович – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии высокомолекулярных соединений; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Жемерикин Александр Николаевич – кандидат технических наук, директор ООО «Полимер Формация», Москва, Россия

Рудаков Геннадий Федорович – старший преподаватель кафедры химии и технологии органических соединений азота; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В данной статье рассмотрены на примере полиолефинов различного химического строения исследована связь между величиной поверхностной энергии полиолефинов, их степенью кристалличности и механическими свойствами модельных наполненных композиций. Показано, что с увеличением длины бокового радикала в линейных полиэтиленах низкой плотности (ЛПЭНП) происходит снижение их поверхностной энергии и наблюдается тенденция к уменьшению энтальпии плавления и увеличению механических свойств мелонаполненных композиций.

Ключевые слова: Линейный полиэтилен низкой плотности, поверхностная энергия, степень кристалличности, механические свойства наполненных композиций.

LINKAGE BETWEEN THE SURFACE ENERGY OF A POLYMER AND THE MECHANICAL PROPERTIES OF FILLED POLYOLEFIN'S COMPOSITIONS.

Nepomnyashchikh V.V.¹, Lyamkin D.I.¹, Zhemerikin A.N.², Rudakov G.F.¹

¹Mendelev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

²LLC «Polymer formation»

The article discusses polyolefins of various chemical structures, investigates the relationship between the value, surface energy of polyolefins, their degree of crystallinity and mechanical properties of model filled compositions. It is shown that with an increase in the length of the side radical in linear low density polyethylene, their surface energy decreases and there is a tendency to a decrease in the enthalpy of melting and an the mechanical properties of chalk-filled compositions.

Key words: linear low-density polyethylene, surface energy, degree of crystallinity, mechanical properties of filled compositions.

Введение

Поверхностные явления играют решающую роль в формировании свойств наполненных полимерных композиций. Соотношение поверхностной энергии полимера и наполнителя определяет полноту смачивания поверхности и адгезионное взаимодействие полимера с наполнителем, и влияет на формирование поверхностного граничного слоя [1-2]

В последние 20 лет на мировом рынке полимеров появился так называемый линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Данный полимер составляет конкуренцию основным маркам полиэтилена высокого давления низкой плотности (ПЭВД), так как имеет более высокие механические свойства.

[3] Линейный ПЭ представляет собой сополимер этилена с 1-бутеном, 1-гексеном и 1-октеном в боковом положении. В основном линейный полиэтилен используется для изготовления пленочных материалов без наполнителя. При этом

литературные данные о его использовании в качестве полимерной основы высоконаполненных композиций крайне ограничены.

В связи с этим, в задачу настоящей работы входило исследование поверхностной энергии, степени кристалличности и механических свойств ЛПЭНП различного химического строения с целью оценки возможности его использования в качестве полимерной основы высоконаполненных композиций

Методическая часть

Объектами исследования служили ПЭВД (марки 108 и 158) и ЛПЭНП марок Эт-1-бутен (Taisox 3210), Эт-1-гексен (LL7810D), Эт-1-октен (Queo 8201). В качестве наполнителя использован мел марки марки М-5 (ТУ 5743-001-22242270-2002). Стабилизаторы Irganox PS-802 и Irganox 1010 вводили в количестве 1% к массе композиции.

Величину поверхностной энергии определяли на приборе EasyDrop.

Значения энтальпии плавления полиолефинов определяли методом дифференциальной

сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC820 METTLER в диапазоне $-20+150^{\circ}\text{C}$ при скорости нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Деформационно - прочностные свойства и плотность химической сетки n_c определяли на приборе для структурно механических испытаний полимеров «СМИП-РХТУ» [4].

Экспериментальная часть

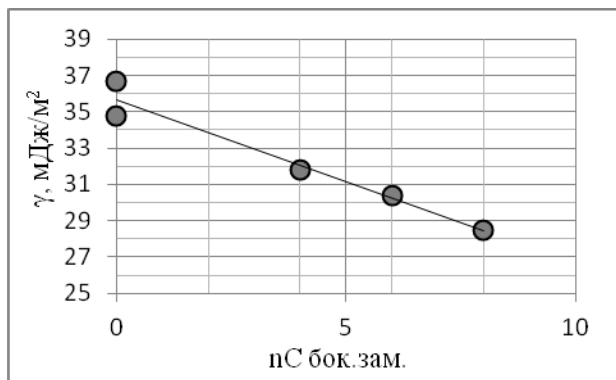


Рис. 1. Зависимость поверхностной энергии от длины бокового радикала ЛПЭНП

Из данных рис.1 следует, что с увеличением длины бокового радикала в ЛПЭНП наблюдается весьма существенное снижение поверхностной энергии полиолефинов.

Также с увеличением длины бокового углеводородного радикала прочность наполненных композиций увеличивается (в 2 раза), а разрывная деформация от 20 до 1200% (рис.2 а, б).

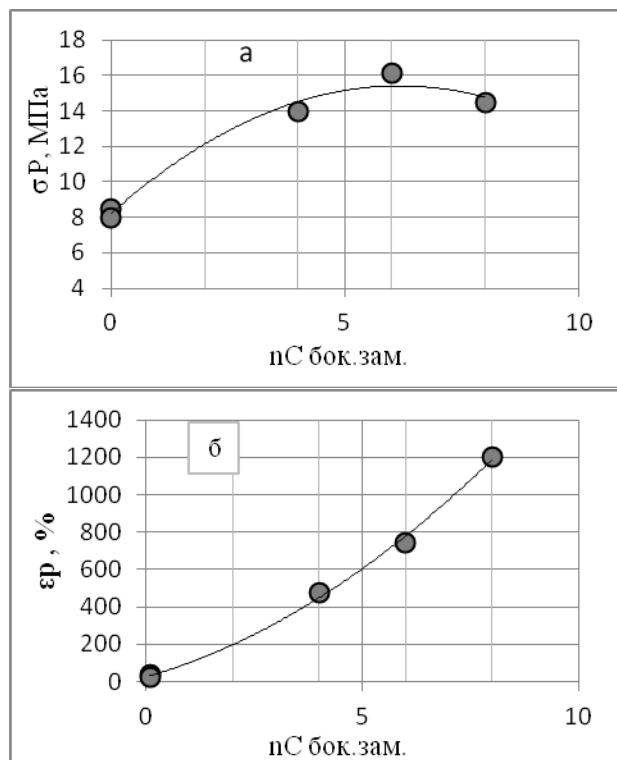


Рис. 2. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от длины бокового радикала ЛПЭНП

Величина энтальпии плавления (определенная методом ДСК), пропорциональная степени кристалличности, резко уменьшается только при увеличении длины бокового радикала от C_6 до C_8 (рис.3).

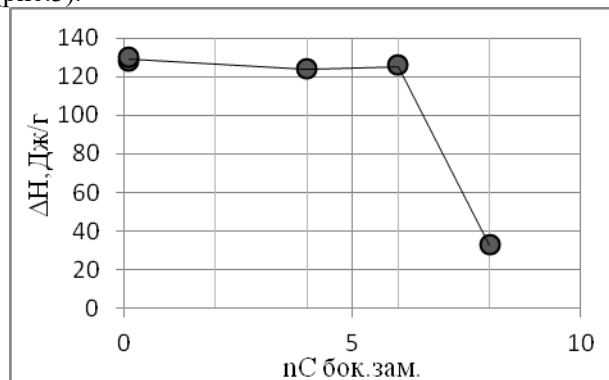


Рис. 3. Зависимости энтальпии плавления от длины бокового радикала ЛПЭНП

Применение наполненных композиций на основе обычных марок ПЭВД сдерживается низкими механическими и, прежде всего, деформационными свойствами и повышенной хрупкостью. Тогда как для практического использования прочность таких композиций должна быть не менее 4 МПа, и относительное удлинение не менее 50%. Считается, что из-за высокой степени кристалличности полиэтилен вообще мало пригоден для наполнения. Кристаллиты в таких системах сами по себе могут рассматриваться как частицы наполнителя. Введено даже понятие «межструктурного наполнения», когда частицы наполнителя располагаются между кристаллитами, что приводит к увеличению локальной степени наполнения в аморфных областях по отношению к общей степени наполнения и вызывает ухудшение механических и, прежде всего, деформационных свойств [5].

Однако, как показывают полученные данные (рис.2) ЛПЭНП вполне может использоваться в качестве полимерной основы наполненных композиций. При этом целесообразнее использовать ЛПЭНП типа Эт-1-октен. Очевидно, при использовании Эт-1-октена степень наполнения может быть увеличена до 70% масс.

Что касается природы улучшения свойств наполненных композиций на основе ЛПЭНП, то как следует из сопоставления данных (рис.2) и (рис. 3) не существует однозначной корреляции между степенью кристалличности и механическими свойствами.

Вместе с тем с уменьшением поверхностной энергии полимеров наблюдается закономерное увеличение прочности и деформации наполненных композиций (рис.4).

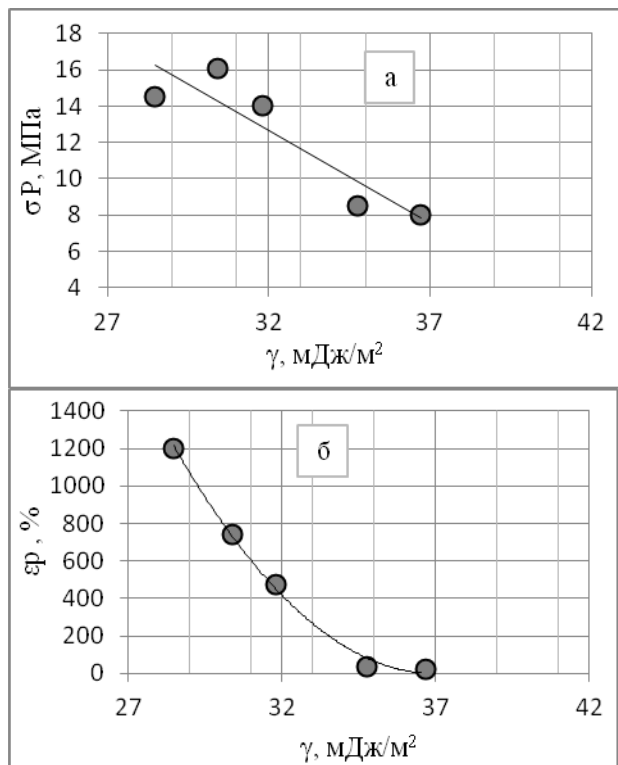


Рис.4. Зависимости прочности (а) и разрывной деформации (б) от величины поверхностной энергии полиолефинов

По видимому, при этом увеличивается различие значений поверхностной энергии полимеров и наполнителя - Мела (54.0, мДж/м² [2] и создаются условия для смачивания и образования адгезионного слоя [1].

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показана возможность использования ЛПЭНП в качестве полимерной основы высоконаполненных композиций

Список литературы

1. Липатов Ю.С. Физико-химия наполненных полимеров. М.:Химия, 1977. 303 с.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969, 320 с.
3. Уайт Дж.Л., Чой Д.Д. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины / пер. с англ. яз. под ред. Е.С. Цобкало – СПб.: Профессия, 2007. – С. 116-117.
4. Лямкин Д.И. Механические свойства полимеров: учебное пособие. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2000.- 64 с
5. Соломко В. П. Наполненные кристаллизующиеся полимеры. - Киев: Наукова думка, 1980. – 264 с.

УДК 544.6.018.

Пунтусова Л.А., Стаханова С.В., Лисицын А.В., Астахов М.В.

РАСТВОРЫ ТЕТРАФТОРОБОРАТОВ СПИРО-(1,1')-БИПИРРОЛИДИНИЯ И N,N-ДИМЕТИЛПИРРОЛИДИНИЯ В СМЕСЯХ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА СО СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Пунтусова Людмила Андреевна – научный сотрудник; ООО "НПО "Графеника"; Россия, Москва, 107143, Пермская д. 1 стр. 7-8, e-mail: lyusya0912@gmail.com.

Стаханова Светлана Владленовна – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедрой аналитической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Лисицын Алексей Викторович – ведущий инженер ООО «ТЭЭМП», ООО «ТЭЭМП». Россия, Москва, 143026, Большой бульвар, дом 42.

Астахов Михаил Васильевич, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической химии НИТУ «МИСиС»; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, Москва, 119049, Ленинский проспект, дом 4.

Разработаны многокомпонентные неводные электролиты для суперконденсаторов с использованием тетрафтороборатов спиро-(1,1')-бипирролидиния и N,N-диметилпирролидиния в качестве ионогенов и смесей пропиленкарбоната и сложных эфиров в качестве растворителей. Полученные электролиты обеспечивают более высокие емкостные характеристики суперконденсаторов в диапазоне температур от минус 40 °С до 0 °С по сравнению с коммерчески доступными электролитами на основе пропиленкарбоната.

Ключевые слова: неводные электролиты, многокомпонентные электролиты, суперконденсатор, тетрафтороборат спиро-(1,1')-бипирролидиния, тетрафтороборат N,N-диметилпирролидиния; пропиленкарбонат

SOLUTIONS OF SPIRO- (1,1 ') - BIPYRROLIDINIUM AND N, N-DIMETHYLPYRROLIDINIUM TERAFLUOROBORATES IN MIXTURES OF PROPYLENE CARBONATE WITH ESTERS AS ELECTROLYTES FOR SUPERCAPACITORS

Puntusova L.A.¹, Stakhanova S.V.², Lisitsyn A.V.³, Astakhov M.V.⁴

¹ООО "Scientific and Production Association" Grafenika". Permskaya st., 1. Moscow, 107143. Russia

²Analytical chemistry department. Mendeleev University of Chemical Technology. Miusskaya Square, 9. Moscow, 125047. Russia.

³TEEMP. Bolshoy Blvd, 42. Moscow, 143026. Russia

⁴Physical Chemistry Division. National University of Science and Technology MISiS;

Leninsky Prospekt, 6. Moscow, 119049. Russia

Multicomponent non-aqueous electrolytes for supercapacitors have been developed using tetrafluoroborates of spiro (1,1 ') - bipyrrolidinium and N, N-dimethylpyrrolidinium as ionogens and mixtures of propylene carbonate and esters as solvents. The obtained electrolytes provide higher capacitance of supercapacitors in the temperature range from - 40 °C to 0 °C compared to commercially available electrolytes based on propylene carbonate.

Key words: non-aqueous electrolytes, multicomponent electrolytes, supercapacitor, spiro (1,1 ')-bipyrrolidinium tetrafluoroborate, N, N-dimethylpyrrolidinium tetrafluoroborate; propylene carbonate

Введение

Суперконденсаторы (СК) представляют собой электрохимические устройства, предназначенные для быстрого накопления и импульсной отдачи энергии. Проигрывая литий-ионным батареям в энергетических характеристиках, современные коммерчески производимые СК обладают в десятки раз более высокой мощностью, чем батареи, и в сотни раз более высокой ёмкостью по сравнению с электролитическими конденсаторами [1]. Важнейшим преимуществом СК является отсутствие фарадеевских процессов на электродах в ходе зарядки и разрядки, что обеспечивает уникально высокую ресурсную стабильность и способность сохранять эксплуатационные характеристики при отрицательных температурах. Благодаря этим свойствам СК все шире применяются на транспорте для снижения затрат энергии при разгоне и для рекуперации энергии

торможения. Эксплуатационные характеристики СК во многом определяются используемым в его составе электролитом [2,3]. Как правило, электролит представляет собой раствор соли четвертичного аммониевого основания в апротонном полярном растворителе, чаще всего, в ацетонитриле (АН). АН имеет высокое давление паров, горюч и токсичен, поэтому в СК, предназначенных для эксплуатации на общественном транспорте, в том числе в метрополитене, требуется его замена на безопасные растворители, например, пропиленкарбонат (РС). Однако из-за высокой вязкости РС электролиты на его основе даже при комнатной температуре имеют в 4-5 раз более низкую удельную электропроводность по сравнению с электролитами на основе АН, а при отрицательных температурах практически теряют работоспособность из-за резкого возрастания вязкости и закономерного снижения электропроводности. Это

ограничивает применение СК с карбонатными электролитами в климатических условиях России.

Целью настоящей работы явилась разработка многокомпонентных электролитов на основе РС, обладающих повышенной электропроводностью и обеспечивающих сохранение приемлемых эксплуатационных характеристик СК при отрицательных температурах.

Экспериментальная часть

Благодаря высокой температуре кипения РС и низкому давлению его паров использование электролитов на основе этого растворителя перспективно в первую очередь при повышенных температурах. Однако при температурах выше 60 °С в процессе эксплуатации электрохимических устройств происходит ускоренная деградация органических компонентов. Так, обычно используемые в составе электролитов СК ионогены, например, тетрафторбораты тетраэтиламмония или триметлэтиламмония, при длительном функционировании СК подвергаются заметному электрохимическому разрушению с выделением этилена. В последние годы в электролитах, предназначенных для эксплуатации при повышенных температурах, началось использование более термически и электрохимически устойчивых ионогенов с циклическим катионом - тетрафторборатов спиро-(1,1')-бипирролидиния (SBP TFB) и N,N-диметилпирролидиния (DMP TFB). Использование этих солей позволяет добиться также более высокой удельной электропроводности электролита [3,4]. Еще одним способом повышения электропроводности растворов электролитов является использование соразтворителей, обладающих или более низкой вязкостью, или более высокой диэлектрической проницаемостью по отношению к

основному растворителю [5-7]. Важнейшим критерием, по которому происходит отбор соразтворителя, является его электрохимическая устойчивость. Из литературных и экспериментальных данных хорошо известно, что всем перечисленным требованиям удовлетворяют растворители, относящиеся к классу сложных эфиров [5,8]. В данной работе в качестве низковязких соразтворителей были выбраны пропилацетат (РА), бутилацетат (ВА) и 1-метокси-2-пропилацетат (PGMA). Важным критерием отбора соразтворителей в данном случае являлась достаточно высокая температура кипения и низкая токсичность. Были приготовлены многокомпонентные электролиты, содержащие соли SBP TFB и DMP TFB в качестве ионогенов, а также смесь РС с одним из сложных эфиров (РА, ВА, PGMA) с объемной долей эфира 20 % в качестве растворителя.

Исследования показали, что удельная электропроводность многокомпонентных электролитов, содержащих РА и ВА, возрастает на 15-20 % по сравнению с электропроводностью электролитов на основе РС, независимо от выбранной соли-ионогена. Введение в состав электролита PGMA (таблица 1) приводит к небольшому снижению значений удельной электропроводности электролитов.

Исследование ёмкостных характеристик ячеек СК с многокомпонентными электролитами методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) при комнатной температуре показало, что введение соразтворителей в состав электролита практически не отражается на функционировании СК: форма кривой ЦВА остается характерной для функционирования двойнослойного симметричного СК (рис. 1). Следует отметить, что введение ВА в состав электролита приводит к небольшому снижению ёмкости ячеек СК.

Таблица 1. Удельная электропроводность электролитов на основе РС и многокомпонентных электролитов при комнатной температуре. Объемная доля соразтворителя 20 %

Соль-ионоген	Концентрация соли, моль/л	Электропроводность, мСм/см			
		(РС)	(РС:РА)	(РС:ВА)	(РС:PGMA)
SBP TFB	0,75	11,8	14,8	14,2	10,8
	1	13,7	17,2	16,1	12,6
DMP TFB	0,75	11,0	13,3	13,3	8,9
	1	12,5	15,3	14,8	12,0

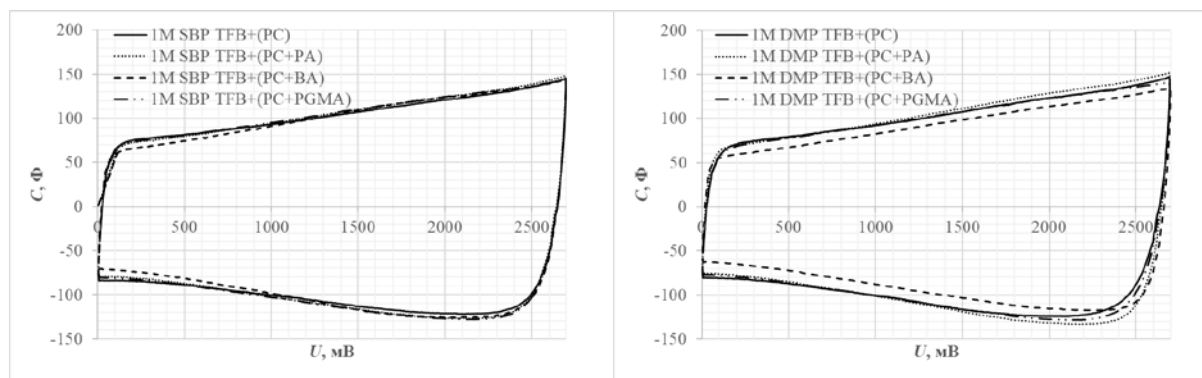


Рис. 1. Кривые ЦВА ячеек СК с различными электролитами; скорость развертки напряжения 20 мВ/с

Для определения температурного интервала эксплуатации СК с многокомпонентными электролитами были проведены ресурсные испытания ячеек СК методом гальваностатического заряда-разряда в диапазоне напряжений от 1,35 до 2,7 В с плотностью тока 10 мА/см² при комнатной температуре и при температуре 80 °С. Результаты длительного циклирования подтвердили высокую электрохимическую стабильность

многокомпонентных электролитов (рис. 2, 3) в том числе при повышенных температурах. Аналогичные испытания, проведенные при температуре -20 °С, показали, что в случае СК со стандартным электролитом – раствором DMP TFB в PC – происходит снижение ёмкости при циклировании, однако введение PGMA в состав электролита приводит к стабилизации ёмкостных характеристик СК (рис. 4).

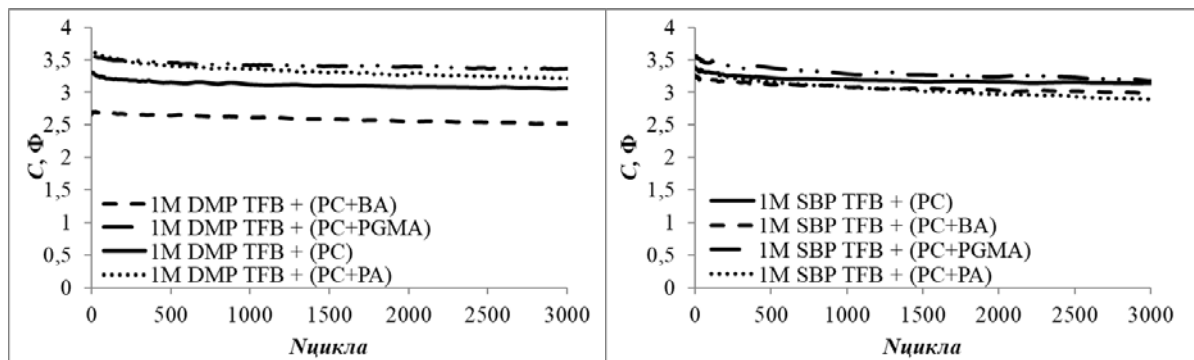


Рис. 2. Зависимость ёмкости ячеек СК с многокомпонентными электролитами от количества циклов заряда-разряда при комнатной температуре

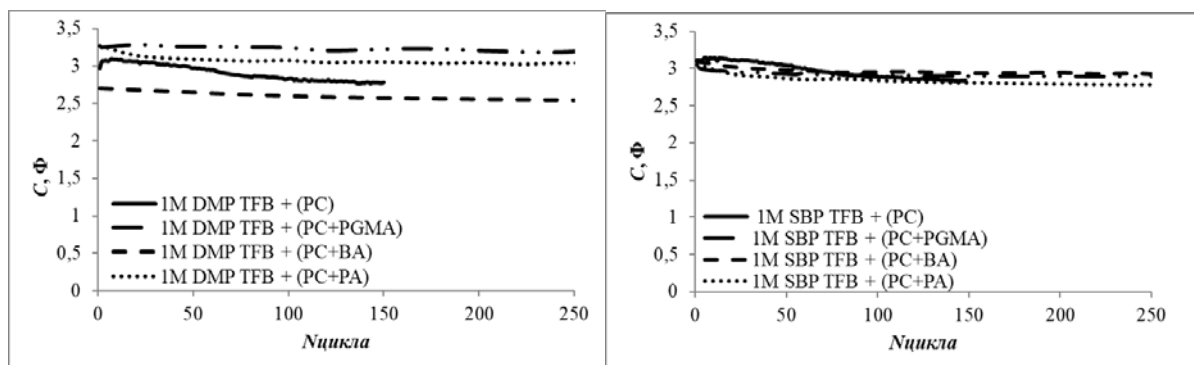


Рис. 3. Зависимость ёмкости ячеек СК с многокомпонентными электролитами от количества циклов заряда-разряда при 80 °С

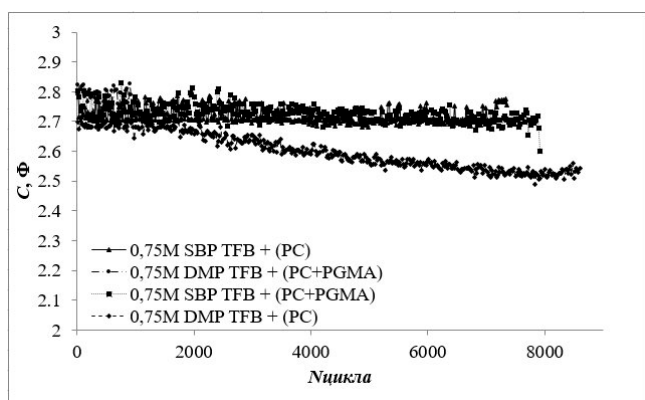


Рис. 4. Зависимость ёмкости ячеек СК с многокомпонентными электролитами от количества циклов заряда-разряда при -20 °С

Для дополнительного изучения стабилизирующего эффекта сложных эфиров на функционирование СК при отрицательных температурах были приготовлены

многокомпонентные электролиты, в которых в качестве растворителя использовалась смесь PC с такими сложными эфирами как этилацетат, бутилбутират и гексилацетат с объемной долей эфира 20 %; в качестве ионогена использовали соль DMP TFB.

Методом гальваностатического заряда-разряда СК с многокомпонентными электролитами были протестированы при температурах от -40 °С до 25 °С. (рис.5). Ячейки СК со всеми многокомпонентными электролитами демонстрируют более высокие значения ёмкости при отрицательных температурах по сравнению с ячейками СК с электролитом на основе PC. Фактически, введение сложных эфиров в состав электролитов позволяет расширить температурный диапазон эксплуатации СК в сторону низких температур вплоть до -40 °С.

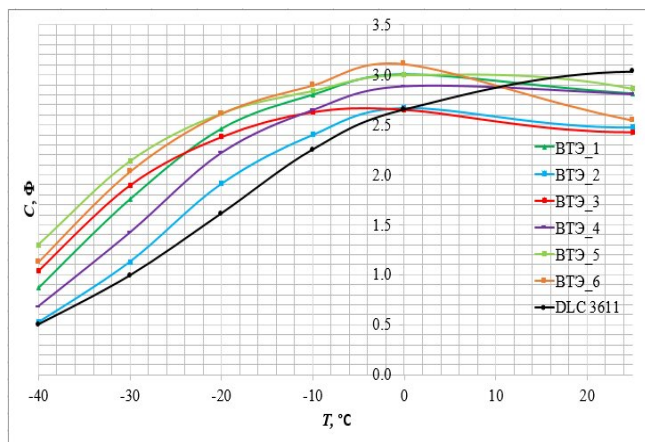


Рис. 5. Зависимость ёмкости ячеек СК с многокомпонентными электролитами на основе РС от температуры; ВТЭ_1 – бутилбутират, ВТЭ_2 – PGMA, ВТЭ_3 – бутилацетат, ВТЭ_4 – гексилацетат, ВТЭ_5 – этилацетат, ВТЭ_6 – пропилацетат, DLC3611 – коммерческий электролит, представляющий собой раствор DMP TFB в РС

Заключение

Таким образом, разработаны многокомпонентные неводные электролиты для СК с использованием солей DMP TFB и SBP TFB в качестве ионогенов и смесей РС и сложных эфиров в качестве растворителей. Исследование ёмкостных и эксплуатационных характеристик ячеек СК показало, что полученные многокомпонентные электролиты обеспечивают более высокие ёмкостные характеристики СК в диапазоне температур от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ по сравнению с коммерчески доступными электролитами на основе РС, при этом снижения электрохимической стабильности электролитов при

комнатной и повышенной температурах не происходит. Фактически, разработанные электролиты позволяют расширить температурный интервал эксплуатации СК от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Список литературы

1. Lu M., Beguin F., Frackowiak E. Supercapacitors: materials, systems, and applications. – John Wiley & Sons, 2013.
2. Zhong C., Hu W. Electrolytes for Electrochemical Supercapacitors. – CRC press, 2016.
3. Ue M. Chemical capacitors and quaternary ammonium salts // *Electrochemistry*. 2007. V.75. №.8. P.565-572.
4. Perricone E., Chamas M., Leprêtre J. C. Safe and performant electrolytes for supercapacitor. Investigation of esters/carbonate mixtures // *Journal of Power Sources*. 2013. V.239. P.217-224
5. Hall D. S., Eldesoky A., Logan E. R. at al. Exploring classes of co-solvents for fast-charging lithium-ion cells// *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. V.165. P. A2365.
6. М. В. Астахов, Л. А. Пунтусова, Р. Р. Галимзянов, И. С. Кречетов, А. В. Лисицын, Н. В. Свириденкова, С. В. Стаханова. Многокомпонентные неводные электролиты для работы суперконденсаторов при повышенных температурах // *Бутлеровские сообщения*. 2020. Т. 61. № 1. С. 67-75.
7. Galimzyanov R. R., Stakhanova S. V., Krechetov I. S. at al. Electrolyte mixture based on acetonitrile and ethyl acetate for a wide temperature range performance of the supercapacitors. // *Journal of Power Sources*. 2021. V. 495, P. 229442
8. Marcinek M., Syzdek J., Marczewski M., at al. Electrolytes for Li-ion transport–Review // *Solid State Ionics*. 2015. V. 276. P. 107-126.

УДК 547.281.1 : 547.665

Левченко А.Г., Дахно П.Г., Доценко В.В.

СИНТЕЗ N-(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ТИОАМИДОВ ПУТЁМ N-ГИДРОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ 2-ЦИАНОТИОАКРИЛАМИДОВ

Левченко Арина Григорьевна – студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры органической химии и технологий; levchenko.arin@yandex.ru.

Дахно Полина Григорьевна - студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры органической химии и технологий;

Доценко Виктор Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и технологий;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Россия, Краснодар, 350040, Ставропольская улица, 149;

Продукты конденсации цианотиоацетамида с альдегидами – (E)-арилметиленцианоацетамида – легкодоступные и многофункциональные исходные реагенты в химии S,N-содержащих соединений. Целью данной работы было изучение взаимодействия формальдегида с этими тиоамидами как возможный способ получения N-(гидроксиметил)тиоамидов – перспективных тиоамидоалкилирующих агентов и новых лигандов для комплексообразования. Структура продуктов оксиметилирования была подтверждена методами ИК-и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: арилметиленцианоацетамида, N-гидроксиметилтиоамид

SYNTHESIS OF N-(HYDROXYMETHYL)THIOAMIDES BY N- HYDROXYMETHYLATION OF 2-CYANTHIOACRYLAMIDES

Levchenko A.G., Dahno P.G., Dotsenko V.V.

¹Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

The products of condensation of cyanothioacetamide with aldehydes– (E)- arylmethylenecyanothioacetamides-proved to be readily available and multifunctional starting reagents in the chemistry of S, N-containing compounds. The aim of this work was to study the reaction of formaldehyde with these thioamides as a possible method for the production of N-(hydroxymethyl)thioamides – promising thioamidoalkylating agents and new ligands for complexation. The structure of the oxymethylation products was confirmed by IR and NMR spectroscopy data.

Key words: arylmethylene cyanothioacetamides, N-hydroxymethylation

Введение

Целью нашей работы было исследование взаимодействия формальдегида с тиоамидами как возможный способ получения N-(гидроксиметил)тиоакриламидов - перспективных тиоамидоалкилирующих агентов, новых лигандов для комплексообразования и возможных промежуточных звеньев в синтезе конденсированных 1,3,5-тиадиазиновых гетероциклов [1-3]. Кроме этого, N-(гидроксиметил)тиоамиды могут использоваться в качестве антибактериальных агентов [4]. В литературе представлено ограниченное количество вариативности структур, поэтому наработку новых производных и изучение их свойств можно считать актуальной задачей.

На первом этапе работы нами были получены 2-цианотиоакриламиды (схема 1) путём введения в реакцию Кнёвенагеля ароматических альдегидов с цианотиоацетамидом в водно-спиртовой среде с использованием в качестве катализатора триэтиламина [5].

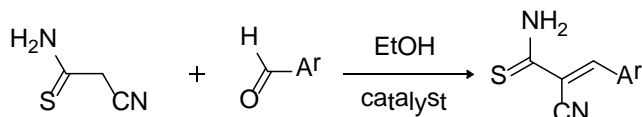


Схема 1. Получение 2-цианотиоакриламидов Ar = 4-ClC₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 3,4-(CH₃O)₂C₆H₃, 2-NO₂C₆H₄

Для подтверждения строения полученных соединений были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C. В ИК-спектрах для всех соединений наблюдаются характерные полосы поглощения в области 3390-3300 см⁻¹ (NH₂), 2200 см⁻¹ (C≡N) и в области 1180 и 1346 с (C=S).

Стоит отметить, что салициловый альдегид в ходе конденсации с цианотиоацетамидом претерпевал внутримолекулярную циклизацию, продуктом которой является производное 2-иминохромена (схема 2).

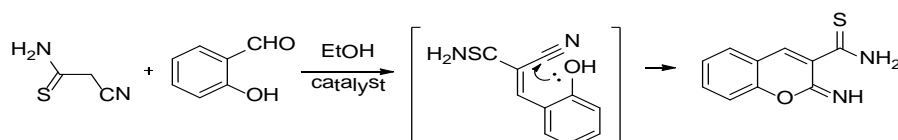


Схема 2. Конденсация салицилового альдегида

Помимо ароматических альдегидов в подобную реакцию конденсации с цианотиоацетамидом был введён изатин (схема 3). В качестве катализатора также был использован триэтиламин.

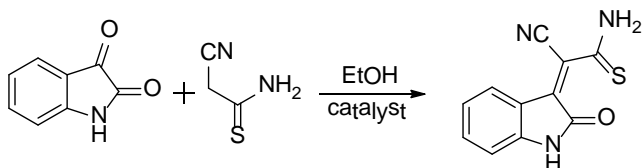


Схема 3. Конденсация изатина

Продукт конденсации изатина и производный 2-иминохромена также были изучены при помощи ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Полученные 2-цианотиоакриламиды были введены в реакцию с 37% раствором формалина в водно-спиртовой среде (схема 4). Реакция протекала довольно легко, при нагревании и без использования катализаторов, выход составил в среднем 55-65%.

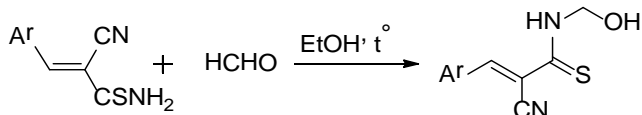


Схема 4. Оксиметилирование 2-цианотиоакриламидов

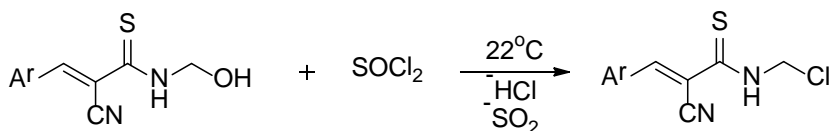


Схема 6. Получение N-(хлорметил)тиоамидов

Реакция протекает активно, при комнатной температуре и без использования катализаторов. Выход в среднем составил 76-78%. Полученные соединения были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Общая методика получения (E)-3-арил-N-(гидроксиметил)-2-цианопрор-2-енттиоамидов

К суспензии 0.5 г исходного тиоамида в 3-4 мл EtOH добавляли небольшой избыток 37%-ного водного раствора HCHO. Смесь грели 3-5 мин. При охлаждении из образовавшегося светло-красного раствора получали продукт реакции, который отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали охлажденной дистиллированной водой и сушили.

(E)-N-(Гидроксиметил)-3-(4-хлорфенил)-2-цианопрор-2-енттиоамид. Выход 64%. Порошок жёлтого цвета. $R_f = 0,43$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3444 ср , 3322 ср (O-H, N-H), 2204 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 5,06 м (2H, CH_2), 6,33 т (1H, $^3J = 7,1$ Гц, OH), 7,65 д (2H, $^3J =$

В реакцию было введено также производное 2-иминохромена (схема 5). Взаимодействие происходило при таких же условиях, что и с остальными 2-цианотиоакриламидами.

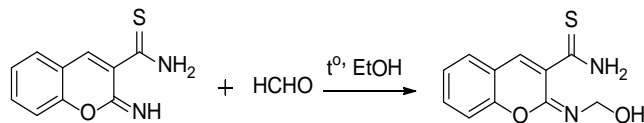


Схема 5. Оксиметилирование производного 2-иминохромена

Полученные продукты отличаются повышенной растворимостью в водном этаноле в сравнении с исходными соединениями и сильной гидрофильностью.

Для подтверждения чистоты и строения полученных N-(гидроксиметил)тиоамидов были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии на ^1H и ^{13}C ядрах.

Представлялось целесообразным изучить химические свойства N-(гидроксиметил)тиоамидов путём замещения гидроксильного фрагмента на другую функциональную группу. Так, к примеру, при введении в реакцию тионилхлорида образуются N-(хлорметил)тиоамиды (схема 6).

8,6 Гц, H Ar), 7,91 с (1H, $\text{CH}=\text{S}$), 7,93 д (2H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar), 10,93 уш.с (1H, NH).

(E)-N-(Гидроксиметил)-3-(2,4-дихлорфенил)-2-цианопрор-2-енттиоамид. Выход 57%. Порошок оранжевого цвета. $R_f = 0,45$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3394 ср , 3311 ср (O-H, N-H), 2206 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 6,33 т (1H, OH), 9,97 уш.с (1H, NH), 8,06 с (1H, H Ar), 7,65 д (1H, $^3J = 7,5$ Гц, H Ar), 7,86 с (1H, $\text{CH}=\text{S}$), 5,04 д (2H, $^3J = 6,4$ Гц, CH_2), 7,98 д (1H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar).

(E)-N-(Гидроксиметил)-3-(2-нитрофенил)-2-цианопрор-2-енттиоамид. Выход 65%. Порошок красно-оранжевого цвета. $R_f = 0,42$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3450 ср , 3334 ср (O-H, N-H), 2221 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, $\text{DMSO}-d_6$), δ , м. д.: 10,87 уш.с (1H, NH), 5,05 с (2H, CH_2), 8,46 с (1H, H Ar), 7,92 с (1H, $\text{CH}=\text{S}$), 6,33 т (1H, OH), 7,94 д (2H, H Ar), 8,33 с (1H, H Ar).

(E)-N-(Гидроксиметил)-3-(3,4-диметоксифенил)-2-цианопрор-2-енттиоамид. Выход 62%. Порошок оранжевого цвета. $R_f = 0,43$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3415 ср , 3241 ср (O-H, N-H), 2221 ср ($\text{C}\equiv\text{N}$). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц,

DMSO- d_6), δ , м. д: 7,16 д (1H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar), 6,34 т (1H, OH), 5,06 д (2H, CH₂), 7,57 д (1H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar), 7,68 с (1H, CH=), 8,07 с (1H, H Ar), 9,99 уш.с (1H, NH), 3,86 с (3H, CH₃), 3,82 с (3H, CH₃).

(Z)-2-(Гидроксиметилимино)-2H-хромен-3-карботиоамид. Выход 51%. Порошок тёмно-оранжевого цвета. $R_f = 0,451$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3400 ср (O-H), 3317 ср, 3203 ср (NH₂). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO- d_6), δ , м. д: 5,740 т (1H, $^3J = 6,6$ Гц, OH), 8,85 с (1H, H Ar), 7,79 д (1H, $^3J = 7,8$ Гц, H Ar), 7,57 т (1H, $^3J = 7,8$ Гц, H Ar), 7,24 с (1H, H Ar), 7,27 д (1H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar), 5,01 д (2H, $^3J = 6,4$ Гц, CH₂), 10,04 уш.с (2H, NH₂).

Общая методика получения (E)-3-арил-N-(хлорметил)-2-цианопроп-2-енттиоамидов

Смешали 0,5 г 2-цианотиоакриламида с небольшим избытком тионилхлорида, раствор изменил окраску на кроваво-красную, выделялся газ с характерным запахом. Реакционную смесь обработали избытком петролейного эфира для растворения избытка тионилхлорида и очистки целевого продукта. Полученный осадок отфильтровали на фильтре Шотта, промывали петролейным эфиром до исчезновения запаха хлористого тионила.

(E)-3-(3,4-Диметоксифенил)-N-(хлорметил)-2-цианопроп-2-енттиоамид. Выход 76%. Порошок коричневого цвета. $R_f = 0,571$ (этилацетат). ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3319 ср (N-H), 2219 ср (C≡N), 1267 и 1338 ср (C=S). Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, DMSO- d_6), δ , м. д: 7,18 д (1H, $^3J = 8,6$ Гц, H Ar), 7,61 д (1H, $^3J =$

8,6 Гц, H Ar), 7,71 с (1H, CH=), 8,12 с (1H, H Ar), 3,94 с (3H, CH₃), 3,85 с (3H, CH₃).

Заключение

Таким образом, нами была изучена реакция оксиметилирования производных 2-цианотиоакриламида. Полученные соединения были охарактеризованы спектральными методами. Помимо этого, на основе N-(гидроксиметил)тиоамидов получены ранее не описанные (E)-3-арил-N-(хлорметил)-2-цианопроп-2-енттиоамиды.

Список литературы

1. Liu C.Y., Chang H.T., Hu C. Complexation reactions in a heterogeneous system // Inorg. Chim. Acta. 1990. Vol. 172. №. 2. P. 151-158.
2. Liu C.Y., Hu C.C., Yeh K.Y., Chen M.J. Synthesis of chelating resins and its application in ligand exchange chromatography // Fresenius J. Anal. Chem. 1991. V. 339. № 12. P. 877-881.
3. Dotsenko, V.V., Krivokolusko, S.G. and Chigorina, E.A., Hydroxymethylation of 3-Aryl-2-cyanoprop-2-enethioamides // Russian Journal of General Chemistry. 2020. Vol. 90. N 8. pp. 1411-1417.
4. Yamamoto S. *In vitro* antimycobacterial activities of pyrazinamide analogs // Antimicrobial Agents and Chemotherapy – 1995. – Vol. 39. № 9. – P. 2088-2091.
5. Litvinov V. P. Cyanoacetamides and their thio- and selenocarbonyl analogues as promising reagents for fine organic synthesis // Russian Chemical Reviews – 1999. – Vol. 68. № 9. – P. 737-763.

УДК 544.77;546.77;544.77.051;544.774.4

Орлова А.А., Жилина О.В., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н.

ИОННООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ ДИСПЕРСИЙ МОЛИБДЕНОКСИДНЫХ КЛАСТЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Орлова Анастасия Алексеевна – бакалавр 4-го года обучения факультета естественных наук:

Orlovaedu@gmail.com

Жилина Ольга Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии;

Мячина Мария Андреевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры коллоидной химии;

Гаврилова Наталья Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры коллоидной химии;

ФБГОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен способ ионнообменного синтеза молибденооксидных кластеров аскорбиновой кислотой. Методами спектрофотометрии и фотон-корреляционной спектроскопии установлено, что в зависимости от соотношений компонентов (содержания катионита и восстановителя) возможно образование четырех видов кластеров, для которых определены гидродинамические радиусы частиц дисперсной фазы.

Ключевые слова: молибденовые сини, молибденооксидный кластер, дисперсия наночастиц, фотон-корреляционная спектроскопия, формирование частиц.

ION-EXCHANGE SYNTHESIS OF DISPERSIONS OF MOLYBDENOXIDE CLUSTERS USING ASCORBIC ACID AS A REDUCER AGENT

Orlova A.A., Zhilina O.V., Myachina M.A., Gavrilova N.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Russian Federation

The article discusses a method of ion-exchange synthesis of molybdenum clusters with ascorbic acid. It has been established by spectrophotometry and photon correlation spectroscopy that, depending on the ratios of the components, (cation exchanger, reducing agent) four types of clusters can be formed, for which the hydrodynamic radii of the dispersed phase particles are determined.

Keywords: molybdenum blue, molybdenum oxide cluster, dispersion of nanoparticles, photon correlation spectroscopy, particle formation.

Введение

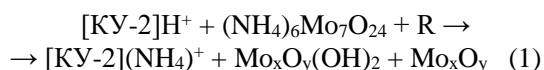
Молибденооксидные кластеры имеют широкую область применения: на их основе изготавливаются каталитические мембраны [1], рассматриваются способы использования в качестве адресной доставки противоопухолевых средств [2]. В литературе уже известны способы синтеза устойчивых дисперсных систем на основе молибденооксидных кластеров, полученных при использовании органических восстановителей [3-7].

В данной работе рассматривается возможность получения дисперсий молибденовых кластеров при использовании катионообменных смол (в частности КУ-2). В результате происходит образование четырех различных типов кластеров различной формы образующих частиц.

Экспериментальная часть

В качестве источника молибдена использовали гептамолибдат аммония (ГМА), выбор которого был обусловлен его высокой растворимостью, а также отсутствием в составе трудновыводимых из конечного продукта элементов (Na, K) [6]. Восстановителем выступала аскорбиновая кислота,

которая, как показано в работе [5] обеспечивает требуемую степень восстановления Mo (VI) до Mo (V). Реакция ионного обмена протекала по схеме (1):



где [KY-2] – стирольно-дивинилбензольная постоянная часть катионита,

R – восстановитель: аскорбиновая кислота (C₆H₈O₆).

Катионит КУ-2 перед использованием приводили в рабочую H⁺-форму статическим методом - отстаиванием в течение суток в соляной кислоте концентрацией 2 М и промыванием дистиллированной водой до определенных значений pH.

Синтез проводили путем смешения раствора ГМА с аскорбиновой кислотой, затем полученный раствор приводили в контакт с КУ-2 при разных мольных соотношениях [Mo]:[R] отдельно при использовании катионита массами 1 г и 2 г. Результаты сведены в табл.1. и табл. 2.

Таблица 1. Результаты синтеза с использованием катионита КУ-2 массой 1 г.

Наименование образца	pH КУ-2	n _R : n _[Mo]	pH образованной системы	Максимум поглощения, нм
1.1.1	1,2	1:1	3,0	750
1.1.2	1,2	1:2	3,0	745
1.1.3	1,2	2:1	2,4	743
3.1.1	2,7-2,9	1:1	3,58	498
3.1.2	2,7-2,9	1:2	3,21	498
3.1.3	2,7-2,9	2:1	3,5	626
4.1.1	3,4-3,6	1:1	4,13	732
4.1.2	3,4-3,6	1:2	3,62	812
4.1.3	3,4-3,6	2:1	3,01	-

Таблица 2. Результаты синтеза с использованием катионита КУ-2 массой 2 г.

Наименование образца	pH КУ-2	n _R : n _[Mo]	pH образованной системы	Максимум поглощения, нм
1.2.1	1,2	1:1	3,25	499
1.2.2	1,2	1:2	3,05	748
1.2.3.	1,2	2:1	3,61	814
3.2.1	2,7-2,9	1:1	3,24	750
3.2.2	2,7-2,9	1:2	2,3	744
3.2.3	2,7-2,9	2:1	3,3-3,4	750
4.2.1	3,4-3,6	1:1	4,13	732
4.2.2.	3,4-3,6	1:2	4,29	798
4.2.3	3,4-3,6	2:1	3,27	747

В результате проделанной работы были определены соотношения компонентов, при которых происходило образование дисперсий молибденокисдных кластеров, а также определены наиболее устойчивые из них. Факт образования молибденокисдных кластеров фиксировали спектрофотометрически, отбирая образцы, максимальная область поглощения которых попадала в диапазон 740-750 нм, 800 – 814 нм или соответствовала значениям 500 и 625 нм (рис.1) [7]. Внешний вид образованных систем варьировался от насыщенно-синего, до изумрудно-зеленого, с последующим переходом в коричневый цвет.

Для устойчивых дисперсий молибденокисдных кластеров при помощи фотон-корреляционной спектроскопии определяли гидродинамические радиусы образованных наноразмерных частиц (рис. 2), подтверждающие процесс поликонденсации молибдатов с образованием гигантских молибденовых кластеров [10]. Конечные данные согласовывались с результатами предшествующих исследований [6, 7].

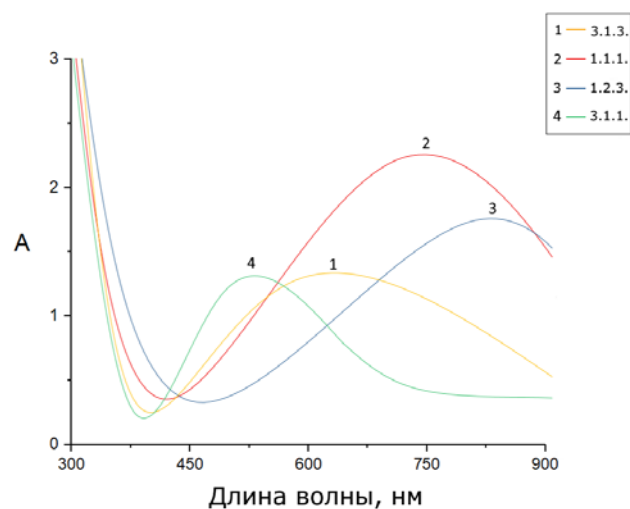


Рис. 1. Электронные спектры поглощения дисперсий молибденокисдных кластеров: 3.1.3. (1), 1.1.1. (2), 1.2.3. (3), 3.1.1.(4)

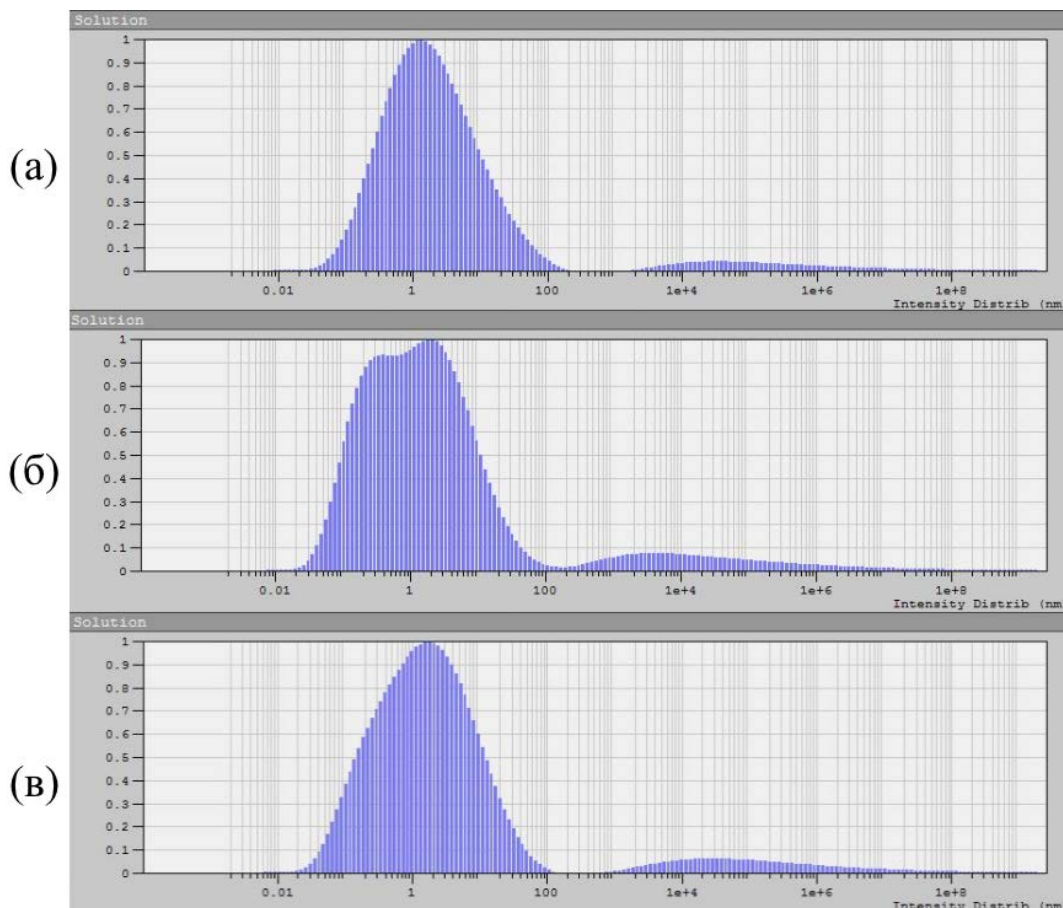


Рис. 2. Распределение частиц по размерам дисперсий молибденокисдных кластеров: 4.1.2. (а), 1.2.2. (б), 3.1.3. (в)

Заключение

В результате работы были установлены соотношения компонентов (катионита и восстановителя), при которых возможно получение стабильных систем, представляющих собой дисперсии наноразмерных молибденокисдных кластеров в водной среде. В итоге удалось зафиксировать четыре типа образующихся кластеров, характеризующихся различными максимумами на электронных спектрах поглощения: 499-500 нм, 626 нм, 740-750 нм, 800-814 нм. Установлены гидродинамические радиусы для трех из четырех представленных типов, величина которых составляет 1,5 – 2,0 нм. Показано влияние содержания катионита и его исходного рН на тип образованных дисперсий молибденокисдных кластеров.

Список литературы

1. Болотова М. В. и др. Получение каталитической мембраны со слоем массивного катализатора Mo₂C на микрофильтрационной подложке золь-гель методом // Успехи в химии и химической технологии. – 2012. – Т. 26. – №. 2 (131)
2. Ганиев Ш.У., Артыкбаев Т.А., Цыганов Г.А. О кинетике и продуктах растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 18. №3. С. 709-711
3. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В. В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата гидрохиноном // Коллоидный журнал. – 2019. – Т. 81. – №. 5. – С. 599-604.
4. Мячина М.А., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Формирование частиц молибденовых синей при восстановлении раствора молибдата глюкозой // Журнал физической химии. – 2018. – Т. 92. – №. 11. – С. 1743-1747.
5. Савельев А. В. и др. Синтез дисперсий молибденовых синей с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы-"Функциональные материалы: синтез, свойства, применение", посвященной 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н.А. Торопова. – 2018. – С. 166-166.
6. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Некоторые коллоидно-химические свойства молибденовых синей, синтезированных с использованием глюкозы в качестве восстановителя // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – №. 1. – С. 3-3.
7. Каткевич М.Д. и др. Синтез и коллоидно-химические свойства молибденовых синей, полученных восстановлением глюкозой // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – №. 2 (118).
8. Müller A., Meyer J., Krickemeyer E., Diemann E. // Angew. Chem.Int. Ed. Engl. 1996. V. 35. P. 1206.

УДК 543.632.542 : 547.794.3

Дахно П. Г., Левченко А. Г., Доценко В. В.

ОКИСЛЕНИЕ 3,5-(А-ЦИАНОСТИРИЛ)-1,2,4-ТИАДИАЗОЛОВ ПО РАДЗИШЕВСКОМУ

Дахно Полина Григорьевна - студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры органической химии и технологий; p.dahno@yandex.ru.

Левченко Арина Григорьевна – студентка бакалавриата 3-го года обучения кафедры органической химии и технологий;

Доценко Виктор Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и технологий;

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Россия, Краснодар, 350040, Ставропольская улица, 149;

Функционально замещенные производные 1,2,4-тиадиазола были получены окислением арилметиленицианотиоацетамидов. Из-за наличия в их структуре двух акрилонитрильных фрагментов эти соединения могут окисляться в условиях реакции Радзиевского (окислительный гидролиз нитрилов до амидов) с одновременным эпоксидированием и образованием эпоксиамидов. Установлено, что реакция протекает неселективно и дает смесь продуктов региоизомерного окисления. Только в одном из случаев удалось выделить продукт двойного эпоксидирования. Структура полученных эпоксиамидов была подтверждена методами ИК-и ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: арилметиленицианотиоацетамиды, 1,2,4-тиадиазолы, окисление по Радзиевскому, эпоксиамиды.

THE RADZISZEWSKI-TYPE OXIDATION OF 3,5-DI(A-CYANOSTIRYL)-1,2,4-THIADIAZOLES

Dahno P.G., Levchenko A.G., Dotsenko V.V.

Kuban State University, Krasnodar, Russian Federation

3,5-Di(a-cyanostiryl)-1,2,4-thiadiazoles were prepared by oxidation of arylmethylene cyanothioacetamides. Due to the presence of two acrylonitrile fragments, the compounds prone to react under Radziszewski conditions (oxidative hydrolysis of nitriles to amides) with simultaneous epoxidation and formation of epoxyamides. We found that the reaction proceeds in a non selective manner to give a mixture of regioisomeric oxidation products. Only in one case we succeeded to isolate the product of double epoxidation. The structure of epoxyamides was confirmed by means of FTIR and NMR spectroscopy.

Key words: arylmethylenecyanothioacetamides, 1,2,4-thiadiazoles, Radziszewski oxidation, epoxyamides.

Введение

Ранее было установлено, что в результате окислительной димеризации арилметиленицианотиоацетамидов в системе ДМСО-НСl образуются функционально замещенные производные 1,2,4-тиадиазола [1]. Данные соединения содержат высокорекреационноспособные акрилонитрильные фрагменты и широко применяются для получения многих гетероциклических продуктов.

Реакция Радзиевского широко используется в практике органического синтеза для получения первичных карбоксамидов из нитрилов в мягких окислительных условиях. Известно [2-7], что акрилонитрилы реагируют в условиях Радзиевского с одновременным эпоксидированием двойной связи С=С. Таким образом, из-за присутствия двух реакционноспособных фрагментов С=С-С-N 3,5-ди(α-цианостирил)-1,2,4-тиадиазолы оказались подходящими субстратами для синтеза новых эпоксиамидов. Целью нашего исследования было определение структуры продуктов окисления, а также оптимальных условий реакции. Полученные амиды могут представлять интерес как реагенты для гетероциклического и супрамолекулярного синтеза.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы нами были получены 2-цианотиоакриламиды (схема 1) путём введения в реакцию Кнёвенагеля ароматических альдегидов с цианотиоацетамидом в водно-спиртовой среде с использованием в качестве катализатора триэтиламина [8].

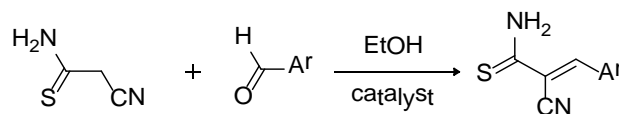


Схема 1. Получение 2-цианотиоакриламидов Ar = 4-C₆H₄, 2,4-Cl₂C₆H₃, 4-OHC₆H₄, 2-C₁C₆H₄

Для подтверждения строения полученных соединений были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии на ядрах ¹H и ¹³C. В ИК-спектрах 2-цианотиоакриламидов наблюдаются характерные полосы поглощения в области 3390–3300 см⁻¹ аминогруппы и в области 2200 см⁻¹ сопряжённой нитрильной группы. В спектрах ЯМР ¹H характерный пик, относящийся к аминогруппе, находится в области 9,90–10,90 м.д.

Согласно статье [1], 2-цианотиоакриламиды были введены в реакцию с 30%-ной НСl в растворе ДМСО

при 25 °С. Протекает быстрая реакция, сопровождающаяся образованием диметилсульфида и элементарной серы. В качестве основного продукта были выделены производные 1,2,4-тиадиазола (схема 2). Использование избытка ДМСО или HCl способствует более быстрой и полной конверсии субстратов, и не влияет на выходы целевых продуктов. Также описано взаимодействие 2-цианотиоакриламидов с системой ДМСО–HCl–ацетон в аналогичных условиях. Установлено, что данная реакция даёт те же продукты окислительной димеризации.

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений обнаруживается удвоенный набор сигналов ароматического заместителя и два сигнала протонов СН акрилонитрильного фрагмента в интервале 8,36–8,83 м.д. В ИК-спектрах присутствуют интенсивные полосы поглощения при 2208–2221 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям сопряженных групп $\text{C}\equiv\text{N}$.

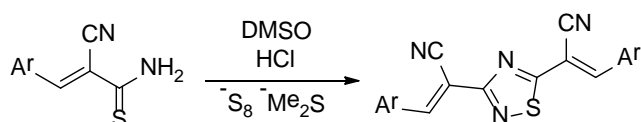


Схема 2. Окислительная димеризация 2-цианотиоакриламидов $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $4\text{-OHC}_6\text{H}_4$, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$

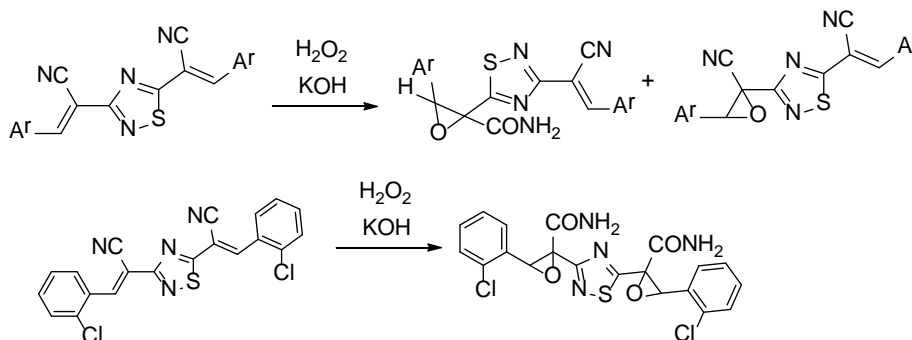


Схема 3. Окисление 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов по Радзишевскому $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $4\text{-OHC}_6\text{H}_4$, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$

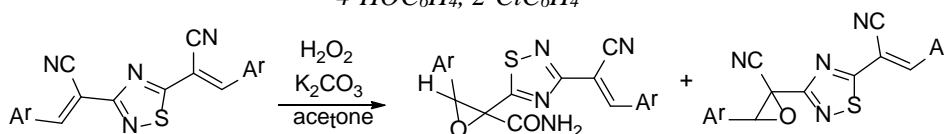


Схема 4. Окисление 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов по Радзишевскому $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $2,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $4\text{-OHC}_6\text{H}_4$, $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$

Увеличение выхода продуктов реакции обусловлено тем, что ранее описанная методика (схема 3) была модифицирована – исходные 1,2,4-тиадиазолы хорошо растворимы в ацетоне, а поташ не вызывает гидролиза образующихся соединений.

В реакцию вместо ариметиленицианотиоацетамидов также может быть

Полученные нами производные 1,2,4-тиадиазола были окислены в условиях реакции Радзишевского (H_2O_2 32%, KOH 10%) с вовлечением только одного из акрилонитрильных фрагментов и образованием смесей эпоксиамидов (схема 3).

Реакция протекает неселективно и даёт смесь продуктов региоизомерного окисления. Лишь в одном из случаев удалось выделить продукт двойного эпоксидирования. Ввиду невысоких выходов (35–50%) и неселективности протекания реакции данный способ получения эпоксиамидов нельзя считать препаративным. Низкие выходы обусловлены тем, что исходные 1,2,4-тиадиазолы плохо растворимы в спирте, а также тем, что гидроксид калия, будучи сильным основанием вызывает гидролиз образующихся эпоксиамидов.

Также установлено, что обработка раствора 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов в ацетоне избытком 32%-ной H_2O_2 в присутствии эквивалентного количества K_2CO_3 при кратковременном нагревании приводит к эпоксиамидам с более высокими выходами (70–80 %) (схема 4).

введен продукт конденсации цианотиоацетамида с изатином, продукт его окислительной димеризации при окислительном гидролизе по Радзишевскому также реагирует с образованием смеси эпоксиамидов (схема 5).

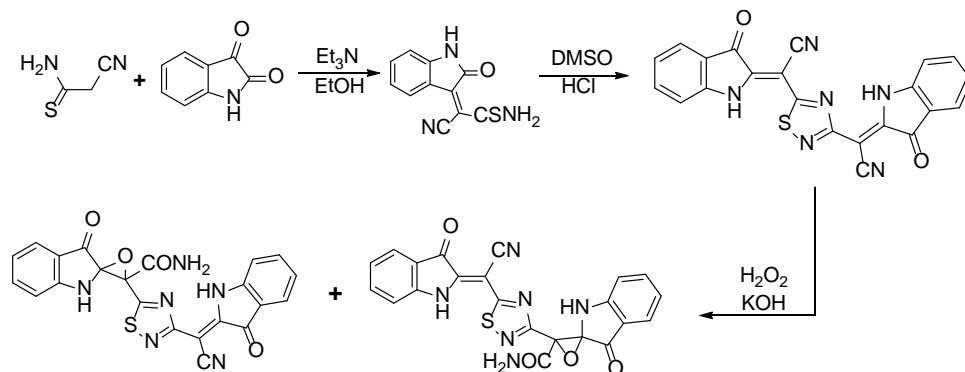
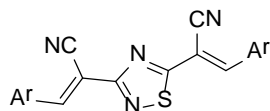


Схема 5 Окисление производного изатина по Радзишевскому

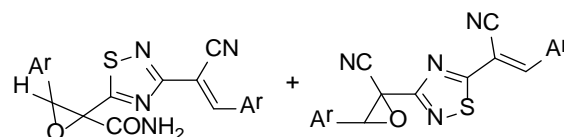
Строение синтезированных соединений подтверждается результатами спектральных исследований. Так, в ИК-спектрах обнаруживаются полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям амидной группы с максимумами в областях $3370\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ (NH) и $1660\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ (C=O), а так же полосы поглощения в интервале $2210\text{--}2221\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям сопряженной цианогруппы. ЯМР ^1H спектр эпоксиамидов характеризуется наличием двух узких синглетов протонов оксиранового цикла в интервале 4.72–4.81 м.д. Сигнал амидной группы и сигналы ароматического заместителя разрешается в виде мультиплета при 7.35–7.71 м.д. Сигналы протонов СН акрилонитрильного фрагмента обнаруживаются в интервале 8,14–8,42 м.д.

Получение (2E,2'E)-2,2'-(1,2,4-тиадиазол-3,5-диил)бис(3-арилакрилонитрилов) (общая методика)



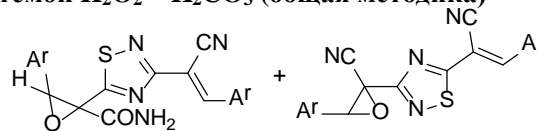
В стакан объёмом 10 мл вносили соответствующий непредельный тиоамид массой 0,3 г (1.5 ммоль), добавляли 0.6 мл (8.45 ммоль) ДМСО, смесь подогревали до полного растворения тиоамида ($60\text{ }^\circ\text{C}$). К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли по каплям 0.5 мл (4.7 ммоль) 30% HCl. При этом происходило моментальное окрашивание реакционной смеси в красный цвет, затем обесцвечивание и помутнение (образование коллоидной серы), и в течение нескольких секунд образовывался осадок продукта (*Внимание! Выделяется диметилсульфид!*). Полученную суспензию перемешивали при кипении в течение 1–2 мин, охлаждали, разбавляли 5 мл воды, отфильтровывали осадок. Для очистки от примеси серы полученный продукт перекристаллизовывали из ацетона, уксусной кислоты или путем повторного осаждения из ДМСО с водным этиловым спиртом.

Окисление 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов по Радзишевскому (общая методика)



В стакане объёмом 50 мл суспендировали в 10 мл этилового спирта 0,37 г (1 ммоль) соответствующего 1,2,4-тиадиазола, предварительно тщательно растертого до порошкообразного состояния. Смесь подогревали до $30\text{ }^\circ\text{C}$. Далее добавляли по каплям 0,07 мл (0,1 ммоль) 10% KOH ($\rho = 1,0904\text{ г/см}^3$). Реакционная смесь темнела до вишнево-красного цвета. Затем по каплям прибавляли 0,95 мл (0,01 моль) 32% раствора H_2O_2 ($\rho = 1,112\text{ г/см}^3$). Смесь при интенсивном перемешивании нагревали до начала бурной экзотермической реакции, сопровождающейся выделением кислорода и осветлением реакционной смеси и образованием белого мелкокристаллического осадка. Смесь перемешивали ещё 30 минут до полного исчезновения ярко-желтой окраски исходного тиадиазола. Затем осадок осаждали водой и отфильтровывали, промывали спиртом и водой.

Окисление 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов системой $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (общая методика)



В стакан объёмом 50 мл вносили соединение 25б массой 0,41 г (1 ммоль) и растворяли в 5 мл ацетона. Смесь подогревали до $30\text{ }^\circ\text{C}$. И добавляли тщательно растертый до порошкообразного состояния поташ массой 0,056 г. Реакционная смесь темнела до вишнево-красного цвета. Затем по каплям прибавляли 0,95 мл (0,01 моль) 32% раствора H_2O_2 ($\rho = 1,112\text{ г/см}^3$). Смесь при интенсивном перемешивании нагревали до начала бурной экзотермической реакции, сопровождающейся выделением кислорода и осветлением реакционной смеси, а также образованием белого мелкокристаллического осадка. Смесь перемешивали ещё 30 минут до полного исчезновения ярко-желтой окраски исходного тиадиазола. Затем осадок осаждали водой и отфильтровывали, промывали спиртом и водой.

Заключение

В заключение стоит отметить, что перекись водорода может быть с успехом использована для окисления многих соединений с акрилонитрильным фрагментом. Реакция окисления 3,5-(α -цианостирил)-1,2,4-тиадиазолов протекает неселективно, и дает смесь продуктов региоизомерного окисления. Строение полученных эпоксиамидов подтверждено встречным синтезом – окислением системой $K_2CO_3 - H_2O_2$, а также комплексом спектральных методов. Ввиду невысоких выходов и неселективности протекания реакции данный способ получения эпоксиамидов нельзя считать препаративным.

Список литературы

1. Доценко В.В., Кривоколыско С.Г. Окисление тиоамидов системой ДМСО–HCl: удобный и эффективный метод синтеза 1,2,4-тиадиазолов, изотиазоло[5,4-b]пиридинов и гетероциклических дисульфидов // Химия гетероциклических соединений. 2013. №4. С. 682-690.
2. Murray, J.V. and Cloke, J.B., 1934. The Formation of Glycidamides by the Action of Hydrogen Peroxide on α,β -Ethylenic Nitriles // Journal of the American Chemical Society, 56(12), pp.2749-2751.
3. Payne, G.B., 1961. Reactions of hydrogen peroxide. VIII. Oxidation of isopropylidenemalononitrile and ethyl isopropylidencyanoacetate // The Journal of Organic Chemistry, 26(3), pp.663-668.
4. Igarashi, M. and Midorikawa, H., 1961. Syntheses of α -keto amides and acids from ethyl alkylidencyanoacetate // Bulletin of the chemical society of Japan, 34(10), pp.1543-1544.
5. Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G., Litvinov, V.P. and Gutov, A.V., 2007. The Radziszewski oxidation of (*E*)-3-aryl-2-(thiazol-2-yl)acrylonitriles: A convenient diastereoselective synthesis of (2*S*,3*S*)-3-aryl-2-(thiazol-2-yl) oxirane-2-carboxamides // Doklady Chemistry, Vol. 412, No. 2, pp. 29-32.
6. Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. and Litvinov, V.P., 2005. Oxidation of 2-(thiazol-2-yl)acrylonitrile derivatives with an H_2O_2 -KOH system: Convenient route to new oxirane-2-carboxamides // Russian chemical bulletin, 54(10), pp.2394-2397.
7. Dotsenko, V.V., Krivokolysko, S.G. and Litvinov, V.P., 2011. The Radziszewski oxidation of cycloalkylidene- α -(thiazol-2-yl) acetonitriles: A new approach toward spirooxiranes // Journal of Heterocyclic Chemistry, 48(1), pp.162-167.
8. Litvinov V. P. Cyanoacetamides and their thio- and selenocarbonyl analogues as promising reagents for fine organic synthesis // Russian Chemical Reviews – 1999. – Vol. 68. № 9. – P. 737-763.

УДК 547.812.6 : 547.825

Гузь Д.Д., Доценко В.В.

СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРКОЙЕВОЙ КИСЛОТЫ

Гузь Диана Денисовна – студента 1-го года обучения бакалавриата кафедры органической химии и технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»; didiana2@mail.ru

Доценко Виктор Викторович – доктор химических наук, профессор кафедры органической химии и технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Россия, Краснодар, 350040, ул. Ставропольская, 149.

В статье рассмотрена функционализация койевой кислоты через введение фармакофорных серосодержащих фрагментов путем реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоркойевой кислоте. Строение ряда ключевых соединений изучено с привлечением методов ЯМР и ИК спектроскопии, проведен расчет параметров биодоступности полученных соединений *in silico*.

Ключевые слова: койевая кислота, хлоркойевая кислота, γ -пирон.

SYNTHESIS OF NEW HETEROCYCLIC PRODUCTS BASED ON CHLORKOJIC ACID

Guz D.D., Docenko V.V.

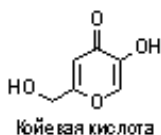
Kuban State University, 149 Stavropolskaya str, Krasnodar, 350040 Russian Federation

The article discusses functionalization of kojic acid through the introduction of pharmacophore sulfur-containing fragments by the reaction of nucleophilic substitution of chlorine atom in chloric acid. The structure of a number of key compounds was studied using NMR and IR spectroscopy and the parameters of bioavailability of the obtained compounds *in silico* were calculated.

Keywords: kojic acid, chlorkojic acid, γ -pyrone.

Введение

3-Гидрокси-4Н-пироны и их аналоги широко используются в качестве строительных блоков для построения биологически активных соединений. Одним из таких соединений является койевая кислота (5-гидрокси-2-гидроксиметил-4Н-пиран-4-он). Шестичленный кислородсодержащий гетероцикл предлагает возможность модификации в разных позициях.



Биологическая активность койевой кислоты связана с наличием в ее составе структурного фрагмента γ -пиранона. Так, сама кислота и ее производные содержатся во многих лекарственных средствах. Она известна своим широким применением в различных отраслях промышленности – таких как пищевая, фармацевтическая отрасли, сельское хозяйство.

В то же время, койевая кислота обладает недостаточной ингибирующей активностью и стабильностью, а также имеет относительно высокую токсичность. Поэтому задача получения новых функциональных молекул с фрагментом γ -пирана представляется актуальной. Известен ряд соединений – аналогов койевой кислоты – со структурным фрагментом β -гидрокси- γ -пирана, обладающих возможностью функционализации – например, хлоркойевая кислота (2-хлорметил-5-гидрокси-4Н-пиран-4-он), пиромеконовая кислота (3-гидрокси-4Н-пиран-4-он).

Мы решили использовать хлоркойевую кислоту 1 как исходное соединение для получения

функциональных производных γ -пиранов. Синтез хлоркойевой кислоты осуществляли замещением спиртовой группы на подвижный атом хлора в 2-гидроксиметильном фрагменте койевой кислоты 1 под действием тионилхлорида при 25 °С. В условиях реакции енольная группа не затрагивается (схема 1). [3-5]

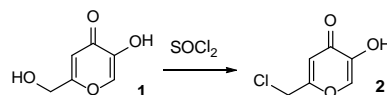


Схема 1. Получение хлоркойевой кислоты

Благодаря наличию подвижного атома хлора, хлоркойевая кислота 2 может быть использована как алкилирующий агент. Мы установили, что хлоркойевая кислота 2 легко вступает во взаимодействие с калиевыми солями доступных 2-меркаптопиридин-3-карбонитрилов в ДМФА с образованием соответствующих производных γ -пирана 3, ранее не описанных в литературе (схема 2).

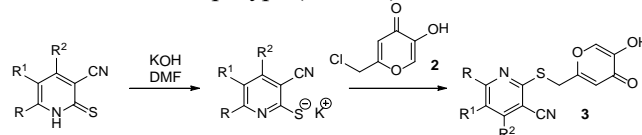


Схема 2. Получение производных γ -пирана

Установлено, что соединения 3 не вступают в реакцию циклизации по Торпу-Циглеру с образованием производных тиено[2,3-*b*]пиридина 4. Причиной этому, по нашему мнению, является повышенная кислотность 3-гидроксипиранового фрагмента, что приводит к легкому образованию соли в сильноосновной среде и дезактивации акцепторной способности пиранового фрагмента (схема 3).

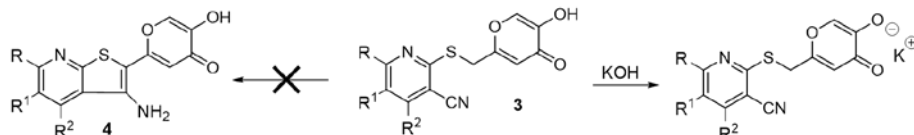


Схема 3. Реакция Торна-Циглера.

Экспериментальная часть**Общая методика получения новых производных**

Соответствующие серосодержащие соединения суспендировали в 2 мл ДМФА, затем добавляли водный 10%-ный раствор KOH ($d = 1.09$ г/мл, 1 мл, 0,002 моль). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре до растворения, затем через бумажный фильтр прибавляли к раствору 0,002 моль хлоркойевой кислоты. Смесь перемешивали 30 мин. Образовавшуюся суспензию продукта S-алкилирования отфильтровывали, промывали 50%-ным этанолом.

Спектры ЯМР для всех соединений регистрировали на приборе Bruker Avance III HD 400MHz [400.17 (^1H), 100.63 МГц (^{13}C)] в растворе ДМСО- d_6 .

ИК спектры регистрировали на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 с приставкой НПВО на кристалле алмаза, спектральное разрешение ± 4 см^{-1} . Чистоту полученных соединений и ход реакции контролировали методом ТСХ на пластинах Sorbfil ПТСХ-АФ-А (ООО «Имид», Краснодар), элюент ацетон–гексан (1:1), проявитель – пары иода, УФ детектор.

2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-диметилпиридин-3-карбонитрил (3а).

Выход 63%, т. пл. выше 300°C, светло-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C, сопряженная с C=O), 2217 (C≡N), 3216 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 2.39 с (3H, Me), 2.48 с (3H, Me), 4.45 с (2H, SCH₂), 6.43 с (1H, CH_{пиран}), 7.15 с (1H, H⁵Py), 8.04 с (1H, CH_{пиран}), 9.15 с (1H, OH).

2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-дифенилпиридин-3-карбонитрил (3б).

Выход 75%, т. пл. выше 300°C, светло-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1646 (C=C, сопряженная с C=O), 2217 (C≡N), 3100-3000 (C-H ар. вал. кол.), 3238 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 4.64 с (2H, SCH₂), 6.50 с (1H, CH_{пиран}), 7.53-7.59 м (6H, H-Ph), 7.74-7.77 м (2H, H-Ph), 7.96 с (1H, H⁵Py), 8.09 с (1H, CH_{пиран}), 8.24-8.26 м (2H, H-Ph), 9.15 с (1H, OH).

2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4-метил-6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-карбонитрил (3в).

Выход 34%, т. пл. выше 300°C, светло-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1540 (N-C=O), 1645 (C=C, сопряженная с C=O), 2217 (C≡N), 3214 (ОН).

2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-диметил-5-пентилпиридин-3-карбонитрил (3г).

Выход 30%, т. пл. выше 300°C, светло-желтый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1648 (C=C, сопряженная с C=O), 2217 (C≡N), 2950-2865 (-CH₂-), 3239 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 0.86 т (3H, Me, $^3J = 7.0$ Гц), 1.31-

1.40 м (6H, (CH₂)₃), 2.41 с (3H, Me), 2.53 с (3H, Me), 2.54-2.58 м (2H, C⁵CH₂), 4.43 с (2H, SCH₂), 6.43 с (1H, CH_{пиран}), 8.03 с (1H, CH_{пиран}), 9.13 с (1H, OH).

2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-диметил-5- (2-оксо-2-фенилэтил) пиридин-3-карбонитрил (3д).

Выход 53%, т. пл. выше 300°C, желтый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1645 (C=C, сопряженная с C=O), 2223 (C≡N), 3259 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 2.31 с (3H, Me), 2.42 с (3H, Me), 4.48 с (2H, SCH₂), 4.63 с (2H, PhC(O)CH₂), 6.46 с (1H, CH_{пиран}), 7.57-7.61 м (2H, H³ H⁵ Ph), 7.68-7.72 м (1H, H⁴ Ph), 8.05 с (1H, CH_{пиран}), 8.11 дд (2H, H² H⁶ Ph, $^3J = 8.4$ Гц, $^4J = 1.2$ Гц), 9.14 с (1H, OH).

5-этил-2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-диметилпиридин-3-карбонитрил (3е).

Выход 33%, т. пл. выше 300°C, светло-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1654 (C=C, сопряженная с C=O), 2217 (C≡N), 3367 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 1.04 т (3H, Me, $^3J = 7.5$ Гц), 2.41 с (3H, Me), 2.54 с (3H, Me), 2.61 кв (2H, CH₂, $^3J = 7.5$ Гц), 4.43 с (2H, SCH₂), 6.43 с (1H, CH_{пиран}), 8.04 с (1H, CH_{пиран}), 9.14 с (1H, OH).

5-этил-2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -4,6-диметилпиридин-3-карбонитрил (3ж).

Выход 28%, т. пл. выше 300°C, темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1537, 1528 (C=N), 1646 (C=C, сопряженная с C=O), 3253 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 3.85 с (3H, MeO), 4.47 с (2H, SCH₂), 6.59 с (1H, CH_{пиран}), 7.10-7.12 м (2H, H-Ph), 7.72-8.03 м (8H, H-Ar, наложение с CH_{пиран}), 9.11 с (1H, OH).

4- (2,4-дихлорфенил) -2 - {[5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил) метил] сульфанил} -6-фенилпиридин-3-карбонитрил (3з).

Выход 30%, т. пл. выше 300°C, темно-коричневый порошок. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1649 (C=C, сопряженная с C=O), 2223 (C≡N), 3226 (ОН). Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д., (J, Гц): 4.64 с (2H, SCH₂), 6.47 с (1H, CH_{пиран}), 7.52-7.56 м (5H, H-Ar), 7.65-7.66 м (2H, H-Ar), 7.90 с (1H, H-Ar, $^4J = 0.9$ Гц), 7.99 с (1H, H⁵Py), 8.01 с (1H, CH_{пиран}), 8.22-8.24 м (2H, H-Ar), сигнал ОН не проявляется.

Биоактивность

По результатам молекулярного докинга с использованием протокола GalaxyWeb Sagittarius, соединение **3а** обладает афинностью ($\Delta G = -19.086$ ккал/ммоль) к протеиновому комплексу H-Ras: SOS (PDB ID 4ury, Uniprot ID P01112, Q07889), что указывает на потенциальную перспективность исследования противоопухолевых свойств соединения **3а** в отношении рака легких, кишечника и поджелудочной железы.

Таблица 1. Исследования биологической активности полученных соединений расчетными методами

Соединение	Риск токсичности				Фармацевтический потенциал и параметры биодоступности молекул					
	A	B	C	D	cLogP	logS	MW	TPSA	drug likeness	drug Score
3а	-	-	-	-	1,14	-3,71	288	108	-2,94	
3б	-	-	-	-	3,81	-6,86	412	108	-2,83	0,18
3в	-	-	-	-	-0,03	-3,03	290	124	-4,71	0,36
3г	-	-	-	-	2,81	-4,76	358	108	-8,33	0,28
3д	-	-	-	-	2,46	-5,53	406	125	-3,54	0,24
3е	-	-	-	-	1,9	-4,22	316	108	-3,07	0,33
3ж	+	-	-	-	2,76	-4,61	362	97	1,48	0,3
3з	-	-	-	-	5,02	-8,34	480	108	-1,53	0,14

Знаком «+» показан высокий риск токсичности, «-» – отсутствие токсичности; А – мутагенность, В – канцерогенность, С – раздражающее действие, D – действие на репродуктивную систему

Заключение

В ходе проделанной работы были получены 8 новых производных на основе хлоркойевой кислоты. Строение полученных соединений подтверждено данными ИК и ЯМР-спектроскопии. Установлено, что соединения 3 не вступают в реакцию Торпа-Циглера под действием КОН. Полученные расчетные результаты указывают на соответствие двух полученных производных [(5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)метил]сульфанил}-4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила (3а) и 5-этил-2-[(5-гидрокси-4-оксо-4Н-пиран-2-ил)метил]сульфанил}-4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила (3е) критериям биодоступности и перспективность для дальнейшего биоскрининга.

Список литературы

- Mutlu D. A. Synthesis and biological activities of new Mannich bases of chlorokojic acid derivatives // *Med. Chem. Res.* 2011. Vol. 20. P. 443-452.
- Saeedi M., Eslamifar M., Khezri K.. Kojic acid applications in cosmetic and pharmaceutical preparations // *Biomed. Pharmacotherapy.* 2019. Vol. 110. P. 582-593
- Mutlu D. A., G. Karakaya. Kojic Acid Derivatives // *J. Res. Pharm.* 2019. Vol. 23. №4. P. 596-607.

- Zirak M., Eftekhari-Sis B. Kojic acid in organic synthesis // *Turkish Journal of Chemistry.* 2015. T. 39. №. 3. С. 439-496.
- P. R. Maloney. Discovery of 4-охо-6-((pyrimidin-2-ylthio)methyl)-4Н-pyran-3-yl 4-nitrobenzoate (ML221) as a functional antagonist of the apelin (APJ) receptor // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2012. Vol. 22. P. 6656-6660.
- Cavalieri L.F. The chemistry of the monocyclic α -and γ -pyrones // *Chem. Rev.* 1947. Vol.41. P. 525-584
- Chaudhary J. Production technology and applications of kojic acid // *Ann. Res. Rev. Biol.* 2014. Vol.4. №21. P. 3165-3196. 114. – Heft 11. – S. 3471-3484.
- Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР и масс-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. — 2 издание, переработано и дополнено. — Москва: Московский университет, 1979. — 240с.
- Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э.Преч, Ф.Бюльманн, К.Аффольтер; пер. с англ. Ю.Н.Тарасевич. — Москва: Мир, 2006. - 438с.
- Lipinski C. A. et al. Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings // *Advanced drug delivery reviews.* – 1997. – Т. 23. – №. 1-3. – С. 3-25.

УДК 544.183.5

Селивантьев Ю.М., Райтман О.А.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СПИРОПИРАНОВ

Селивантьев Юрий Михайлович – аспирант 1-ого года обучения кафедры физической химии;
 Райтман Олег Аркадьевич – кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физической химии;
 rightman@muctr.ru;
 ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
 Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены методики квантово-химического моделирования структурных и оптических характеристик спиропиранов. Проведена оптимизация структуры открытых и закрытой формы соединения 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индол], рассчитаны энергии полос поглощения открытых форм в видимой области спектра в разных растворителях методами время-зависящей теории функционала плотности и многоконфигурационным методом CASSCF/NEVPT2. Показано, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фотохромизм, спиропираны, DFT, CASSCF

QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF SPIROPYRANS

Selivantiev Yu.M., Raitman O.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 9, Miusskaya square, Moscow, 125047, Russia.

In this article the methods of quantum-chemical modeling of structural and optical characteristics of spiropyran are considered. The structure of the open and closed forms of the compound 1'-hexadecyl-3',3'-dimethyl-6-nitro-1',3'-dihydrospiro [chromene-2,2'-indole] has been optimized, the band energies of the open forms in the visible range of spectrum in different solvents have been calculated by the time-dependent density functional theory and CASSCF/NEVPT2 multiconfiguration method. The results obtained were compared with the experimental results.

Keywords: photochromism, , spiropyran, DFT, CASSCF

Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений науки и техники является разработка наноразмерных материалов для оптически перестраиваемых устройств [1]. Повышенный интерес к таким материалам обусловлен потребностью в создании миниатюрных фотопереклюателей, оптических логических устройств и систем хранения данных, оптоэлектронных преобразователей и т.п. Одним из способов формирования ультратонких упорядоченных ансамблей на твердых подложках является техника Ленгмюра-Блоджетт [2], позволяющая получать на различных поверхностях моно- и полимолекулярные слои, устойчивые к внешним воздействиям и обладающие заданными характеристиками. Одним из важнейших классов органических фотопереклюаемых соединений являются фотохромные спиропираны, обладающие узкой полосой поглощения и высокой термической стабильностью. В то же время для формирования монослоев Ленгмюра из органических фотохромов в большинстве случаев необходимо осуществить модификацию молекул длинноцепочечными алкильными радикалами, что в свою очередь может привести к изменению или ухудшению функциональных свойств целевых соединений. Одним из способов решения указанной проблемы является использование методов квантовой химии для предсказания физико-химических и

спектральных характеристик фотохромов. Однако для таких сложных полифункциональных соединений как длинноцепочечные спиропираны отсутствуют предсказательные модели, адекватно описывающие целевые характеристики молекул. В связи с этим основной целью данной работы была разработка комбинированных методик расчета спектральных характеристик спиропиранов и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Экспериментальная часть

Приготовлены 1×10^{-4} М растворы 1'-гексадецил-3',3'-диметил-6-нитро-1',3'-дигидроспиро [хромен-2,2'-индола] (далее SP1) в тетрахлометане, ацетонитриле и ацетоне. Оптические абсорбционные спектры до и после облучения ультрафиолетом ($\lambda=365$ нм) записаны с помощью спектрофотометра Jasco V-730 (Jasco, Япония) в диапазоне частот 200–800 нм.

Оптимизация структуры SP1 проведена методом теории функционала плотности с помощью гибридного функционала B3LYP на базисном наборе def2-SVP. Для каждой полученной структуры рассчитаны колебательные моды для подтверждения равновесности геометрических параметров. Для всех полученных структур проведен расчет вертикальных электронных переходов методом TD-DFT без аппроксимации TDA с помощью гибридного функционала B3LYP на базисном наборе def2-TZVP с сольватационной моделью CPCM, имеющей

параметризацию для учета сольватации тетрахлорметаном. Для одной из полученных структур проведен аналогичный расчет на базисных наборах def2-SVP и def2-TZVP с сольватационными моделями ацетонитрила и ацетона. С помощью метода HF/MP2/TZVP получены волновые функции модельных соединений. Анализ орбиталей проведен с помощью визуализатора Chemcraft b595b. Построено активное пространство, проведен расчет методом многоконфигурационного взаимодействия CASSCF/NEVPT2/TZVP/808e5r для двух моделей исследуемого соединения.

Все расчеты проведены с помощью квантово-химического программного пакета Orca 4.1.1 [3].

Обсуждение результатов

При облучении ультрафиолетом спиропираны могут переходить из закрытой бесцветной формы в мероцианиновую окрашенную. Схема внутренней перегруппировки показана на рисунке 1. Известно, что в мероцианиновой форме может осуществляться вращение частей молекулы вокруг трех сопряженных углеродных связей (α , β и γ на рисунке 1). Теоретически, это означает существование как минимум восьми конформаций, образованных путем вращения вокруг каждой из связей. Экспериментально установлено, что в растворах наиболее стабильными формами являются формы ТТС и ТТТ, где обозначение Т имеет смысл транс конфигурации, С – цис конфигурации, положение вращения отсчитывается от атома спиро-углерода.

Наименее устойчивыми конформациями являются конформации в цис-положении второй связи, а конформации ССС и ТСС экспериментально не обнаружены. Квантово-химические расчеты показывают, что такие конформации являются интермедиатами на пути реакции раскрытия пиранового цикла.

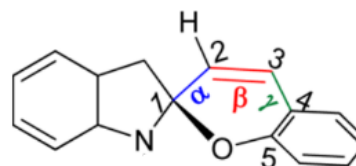
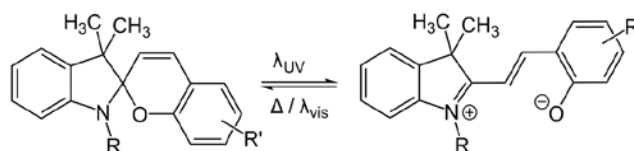


Рисунок 1. Схема образования конформаций вращения SP1 и обозначение связей вращения

При оптимизации геометрии дифильного замещенного спиропирана было обнаружено только 4 конформации мероцианина: СТС СТТ, ТТС и ТТТ. Энергетические параметры этих форм при нормальных условиях по отношению к закрытой форме спиропирана представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение энергетических параметров открытых форм исследованного соединения по сравнению с закрытой

Форма	Относительная энергия кДж/моль	Энтальпийный вклад кДж/моль	Вибрационная энтропия кДж/моль	Полная энтропия кДж/моль	Стабилизационная энергия Гиббса кДж/моль
СТС	26.00	26.00	7.67	7.94	-7.22
СТТ	18.82	18.82	6.74	7.22	-6.28
ТТС	28.59	28.59	7.40	7.51	-6.75
ТТТ	31.27	31.27	6.75	6.64	-5.97

На основе полученных результатов можно сделать несколько важных выводов. Во-первых, порядок стабильности форм несколько отличен от аналогичного для спиропиранов без длинных алифатических заместителей [4]. Это можно объяснить влиянием длинноцепочечного алифатического заместителя. Второй важный вывод заключается в необходимости учета вибрационной коррекции энергии при проведении сравнительного конформационного анализа спиропиранов. Это является следствием того, что закрытая форма спиропирана является более конформационно жесткой, чем мероцианиновая. Из-за этого колебательная подвижность последней увеличена по сравнению со спиро-формой, и, как следствие, имеет

большую вибрационную энтропию. Вместе с тем, нужно отметить, что полная энергия закрытой формы имеет меньшее абсолютное значение, вследствие чего закрытая форма остается более энергетически выгодной.

Экспериментальные спектры поглощения исследованного соединения в тетрахлорметане, ацетонитриле и ацетоне приведены на рисунке 2. Максимумы поглощения мероцианиновой формы SP1 в ацетонитриле, ацетоне и тетрахлорметане находятся в области 560, 570 и 577 нм, соответственно.

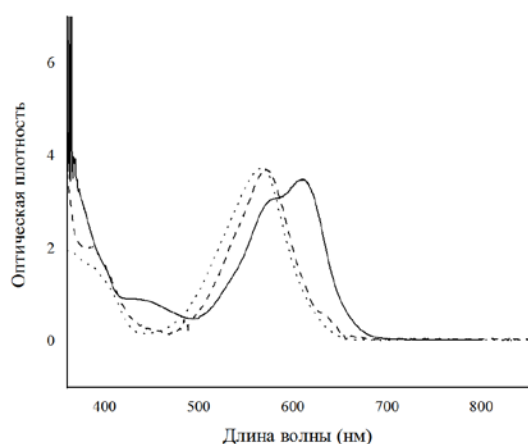


Рисунок 2. Экспериментальный спектр поглощения 10^{-4} М раствора SP1 в тетрагидрометане (сплошная линия), ацетонитрил (точки) и ацетоне (пунктирная)

Очевидно, что в случае раствора SP1 в тетрагидрометане в видимой области спектра

наблюдается 2 пика, один из которых принадлежит собственному поглощению вещества в мероцианиновой форме, второй (сдвинутый в длинноволновую область) связан с образованием агрегатов. Проведя деконволюцию спектра поглощения, из смешанного сигнала удалось выделить 2 отдельных пика, и показать, что изучаемое вещество в мероцианиновой форме имеет максимум поглощения в области 577 нм.

Полученные расчетные значения видимой полосы поглощения мероцианина представлены в таблице 2. В качестве модели для расчета вертикальных электронных переходов в ацетонитриле и ацетоне была выбрана мероцианиновая конформация СТТ, в случае тетрагидрометана энергии переходов посчитаны для всех полученных конформаций. С целью определения отклонения расчетного результата от размера базиса расчеты проводили на двух базисных наборах одного семейства базисов – дубль зета и трипл зета.

Таблица 2. Экспериментальные и расчетные характеристики поглощения мероцианина в видимой области спектра

Объект	E eV	λ нм	E_{corr} eV	λ_{corr} нм	Доля НОМО/LUMO %	Отклонение %
Тетрагидрометан _{эксп.}	2.149	577	-	-	-	-
Ацетонитрил _{эксп.}	2.21	560	-	-	-	-
Ацетон _{эксп.}	2.18	570	-	-	-	-
СТС	2.134	517.8	2.134	581	95.5	1
СТТ	2.179	507.6	2.179	569	90.3	1
ТТС	2.118	521.5	2.118	585	93.5	1
ТТТ	2.170	509.7	2.170	572	92.3	1
SVP/Ацетонитрил	2.55	486.2	2.28	544	96.6	3
SVP/Ацетон	2.55	487.2	2.27	545	93.5	5
TZVP/Ацетонитрил	2.53	490.1	2.26	549	96.3	2
TZVP/ацетон	2.52	491.3	2.25	550	96.2	4

Все полученные энергии вертикальных переходов не имеют сходности с экспериментальными данными. Такое часто встречается для сложных органических красителей, TD-DFT не может корректно предсказывать спектры поглощения сложных π -сопряженных систем. Существуют эмпирические выражения для корректировки полученных значений. Для данного уровня теории показана применимость представленного ниже формульного выражения [4].

$$E_{\text{corr}} = -0.0963 + 0.9321 * E_{\text{calc}}$$

Анализируя полученные данные, можно заключить, что при увеличении уровня теории расчет начинает предсказывать спектральные характеристики в видимой области более корректно, однако все еще с относительно большой долей погрешности.

Для получения релевантных результатов без использования эмпирических выражений предложено использовать принципиально другой подход – расчет спектров мероцианина с помощью многоконfigurационного метода CASSCF. Для расчета была выбрана конформация ТТС. Расчет проводился по пяти усредненным микросостояниям с одинаковыми весами в сбалансированном активном пространстве для двух построенных моделей: в первой длинная алифатическая цепь заменена метильным фрагментом, во второй все метильные группы заменены на атомы водорода для экономии времени расчета.

Первым этапом расчетной схемы была оптимизация модельных структур. Оптимизация проводилась методом теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (MP2) на базисном наборе def2-TZVP. Для сохранения ранее полученных структурных параметров дифильных спиропиранов

оптимизация проводилась только для замещенных фрагментов, остальные структурные параметры были зафиксированы и не изменялись в процессе расчета. Как и в случае ранее полученных структур, для оптимизированных моделей были рассчитаны колебательные моды на аналогичном уровне теории для подтверждения равновесности полученных геометрических параметров. На основе проведенных ранее точечных расчетов теорией MP2 был получен набор натуральных молекулярных орбиталей. Этот набор был использован для построения активного пространства с последующим двухуровневым расчетом многоконfigurационным методом самосогласованного поля полного активного пространства (CASSCF) для 5 синглетных микросостояний 8 орбиталей и 8 распределенных по ним электронов. Размер активного пространства был выбран на основе наименьшего количества орбиталей, корректно описывающих исследуемый процесс. Из активного пространства в случае обеих моделей были удалены орбитали, плотность которых была сконцентрирована на нитрогруппе, в активное пространство перенесены орбитали π -делокализации обоих фрагментов мероцианина, а так же связывающие и разрыхляющие орбитали сопряженных π -связей углеродного мостика. Такая замена обусловлена отсутствием учета триплетных состояний, возникающих в случае сильных электроноакцепторных заместителей. Учет упомянутых состояний не оказывает влияния на оптические спектральные характеристики

мероцианиновой формы, но существенно усложняет расчет. В обоих случаях были использованы высокие значения демпфирования в 0.3 Хартри для защиты активного пространства от внешних и внутренних орбиталей. Согласованные орбитали активного пространства, а также HOMO и LUMO орбитали, полученные с помощью время зависящего DFT, представлены на рисунке 3.

Так как CASSCF учитывает только статическую корреляцию, для улучшения результатов расчетных энергий вертикальных электронных переходов необходимо использовать методы, учитывающие динамическую электронную корреляцию на орбиталях, полученных методом CASSCF. В качестве такого метода был использован метод NEVPT2. Результаты первого вертикального перехода для обеих моделей, полученных методом CASSCF/NEVPT2 представлены в таблице 3.

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные энергии поглощения в видимой области мероцианина.

Объект	E eV	λ нм	Погрешность %
Эксперимент	2.149	577	-
Модель 1 NEVPT2	2.092	592.7	3
Модель 2 NEVPT2	2.214	560.0	3

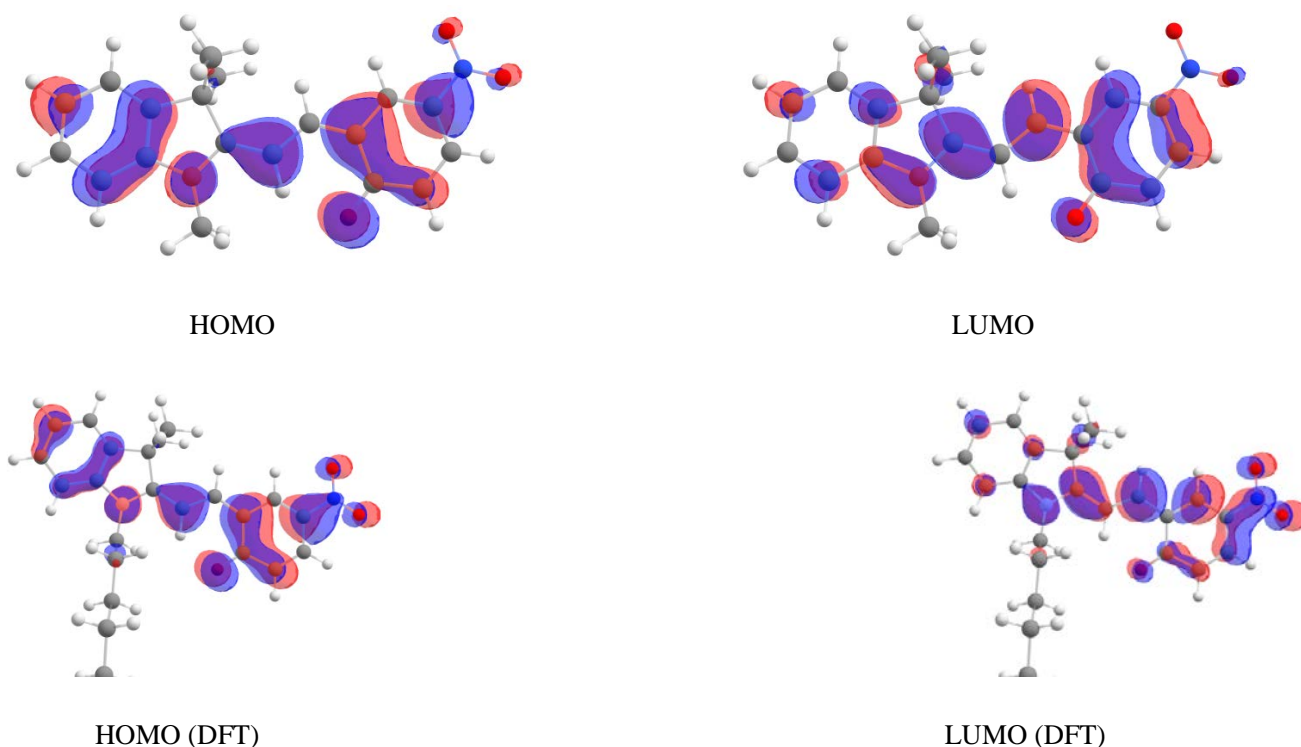


Рисунок 3. HOMO и LUMO орбитали активного пространства CASSCF (8o/8e) а так же HOMO и LUMO орбитали TD-DFT/TZVP/ацетонитрил

Очевидно, что результаты, полученные многоконфигурационным методом с учетом статической и динамической корреляции, имеют хорошее совпадение с экспериментом. Незначительный батохромный сдвиг спектра модели 2 в 15 нм скорее всего обусловлен сольватационным эффектом. Разработанная схема CASSCF/NEVPT2(8o/8e) показывает высокую предсказательную способность для прогнозирования оптических свойств мероцианинов, при этом не нуждается в полуэмпирической корректировке.

Заключение

Таким образом, в ходе выполнения работы с помощью метода теории функционала плотности получены структурные и энергетические параметры дифильного спиропирана. Методом время-зависящей теории функционала плотности, а также методом многоконфигурационного взаимодействия изучено электронное строение исследуемого фотохрома. Протестирована методика прогнозирования спектральных свойств открытых мероцианиновых форм спиропиранов. Расчетные результаты имеют хорошее согласование с экспериментальными данными. Показано, что разработанная методика обладает высокой предсказательной способностью

для прогнозирования оптических свойств спирозоединений.

Список литературы

1. Aviram, A. Molecules for memory, logic, and amplification / A. Aviram // J. Am. Chem. Soc. – 1988. – V. 110. – Is. 17. – P. 5687–92.
2. Ivakhnenko, D. A. Photochromic transformations of amphiphilic spirocyan in acetonitrile solutions and at the air/water interface / D. A. Ivakhnenko [et. al.] // Russ Chem Bull. – 2018. – V. 67. – P. 2266–70.
3. Neese, F. (2012) The ORCA program system / F. Neese // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2. – P. 73-78.
4. Balasubramanian, G Structural and thermochemical properties of a photoresponsive spirocyan and merocyanine pair: Basis set and solvent dependence in density functional predictions / G. Balasubramanian [et. al.] // Chemical Physics Letters – 2012. – V. 554. – P. 60–66.
5. Guillaume, M. Investigation of the UV/Visible Absorption Spectra of Merocyanine Dyes Using Time-Dependent Density Functional Theory / M. Guillaume, C. Benoît, F. Zutterman // J. Phys. Chem. A. – 2007. – V. 110. – P. 13007-13.

УДК 546.562-31:620.187

Бовыка В.Е., Зеленев В.И., Андрийченко Е.О.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бовыка Валентина Евгеньевна – магистрант 1-го года обучения кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии; bovyka@bk.ru.

Зеленев Валерий Игоревич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии.

Андрийченко Е.О. – аспирант кафедры общей и неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»,
Россия, Краснодар, 350040, ул. Ставропольская, дом 149.

В статье рассмотрено получение координационных соединений меди с различными лигандами методом электрохимического синтеза, а также получение наночастиц оксида меди термоллизом синтезированного данным способом оксалата меди (II).

Ключевые слова: неорганическая химия, координационные соединения, электрохимический синтез, наночастицы.

THE USE OF ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS TO OBTAIN PRECURSORS OF DRUGS AND FUNCTIONAL MATERIALS

Bovyka V.E., Zelenov V.I., Andriychenko E.O.

Kuban State University, Krasnodar, Russia

The article considers the preparation of coordination compounds of copper with various ligands by the method of electrochemical synthesis and the preparation of nanoparticles of copper oxide by thermolysis of copper (II) oxalate synthesized by this method.

Key words: inorganic chemistry, coordination compounds, electrochemical synthesis, nanoparticles.

Введение

В настоящее время соединения меди находят широкое применение в медицине и сельском хозяйстве. Особый интерес вызывают комплексы данного элемента. Координационные соединения меди с фенантролином и аминокислотами могут выступать конкурентами препаратам семейства цисплатина при борьбе с раковыми заболеваниями, а соединения с пиридинкарбоновыми кислотами зарекомендовали себя как эффективные биодобавки. Разработаны способы получения комплексных соединений меди. Синтез осуществляется путем электролиза в двухэлектродной бездиафрагменной ячейке раствора лиганда (рисунок 1). Оптимизация условий позволяет получать высокие выходы целевого продукта без трудоемких процедур очистки. Оптимальные параметры электрического тока и состава электролитной системы позволяют получать достаточные количества целевого вещества без значительных временных затрат. Синтез осуществляется в импульсном режиме с переменной полярностью, что способствует регулярному самоочищению электродов от продукта, образовывавшегося в системе и вызывающего блокировку рабочей поверхности электрода, что затрудняло дальнейшее протекание процесса электрохимического синтеза. Данный подход также был применен для получения микрочастиц с нестандартной морфологии. Частицы данного вещества могут быть использованы для дальнейшего синтеза пористого микро-/наноразмерного оксида

меди. Нано- и микрочастицы на основе соединений d-металлов широко используются в качестве функциональных материалов. Микро-/наночастицы оксида меди(II) находят применение в медицине при изготовлении сенсоров, в технике – как ценный материал для литий-ионных и солнечных батарей; хорошо известны их каталитические, антиоксидантные и противомикробные свойства [1–5]. Морфология микро-/наночастиц во многом определяет их свойства [1, 4, 6]. В последние годы активно ведутся исследования по выявлению факторов, оказывающих влияние на размер частиц и форму иерархических структур на их основе [1–2, 4]. Частицы оксида меди, полученные термоллизом оксалата, по форме и размеру мало отличаются от частиц оксалата, следовательно, морфология конечного продукта напрямую зависит от структурных особенностей прекурсора и способа его получения. На морфологию получаемых структур влияют такие параметры электрохимического синтеза, как температура, время осаждения, состав раствора электролита, интенсивность перемешивания, а также напряжение и плотность электрического тока. Метод электрохимического синтеза предоставляет возможность тонкой настройки параметров процесса и поэтому перспективен для получения прекурсоров нано- и микроразмерных материалов с заданной структурой.

Экспериментальная часть

Методом электрохимического синтеза получено координационное соединение меди с 2,3,4,5-

тетрагидро-2-имино-4-оксо-1,3-тиазол-5-уксусной кислотой. Ранее данное соединение описано не было.

Синтез проводился в электрохимической ячейке, оснащенной двумя медными электродами и не имеющей диафрагмы, с использованием импульсного электрического тока. Время импульса 10 с.

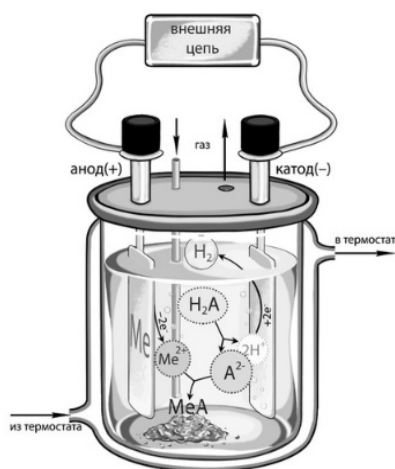


Рис.1 Установка для проведения электрохимического синтеза

Путем проведения серии экспериментов было установлено, что плотность тока ниже 5 мА/см² не позволяет получить достаточную скорость процесса, а высокие плотности тока (выше 8 мА/см²) оказывают пагубное влияние на электрод, он разрушается и целевой комплекс загрязняется порошком металла. Так как окраска раствора в процессе синтеза изменялась от светло-зеленой до черно-коричневой, контроль процесса осуществлялся измерением оптической плотности раствора через 30 минут от начала процесса электрохимического синтеза.

Состав растворителя подобран на основе экспериментальных данных по растворимости лиганда в различных растворителях, а также исходя из максимального выхода целевого продукта при плотности тока 5 – 8 мА/см². Во всех случаях в систему было добавлено эквивалентное лиганду количество гидроксида натрия, для перевода его в ионную форму, обладающую повышенной по сравнению с протонированной формой растворимостью.

Оптимальным оказалось использование системы вода:этанол в объемном соотношении 1:1.

По результатам проведенных анализов ольное соотношение медь : 2,3,4,5-тетрагидро-2-имино-4-оксо-1,3-тиазол-5-уксусная кислота : вода в полученном соединении составляет, таким образом, 1:1:2 (таблица 1).

Таблица 1. Состав синтезированного соединения

Вычислено, % (мас.)			Найдено, % (мас.)		
ω _{Cu}	ω _L	ω _{H2O}	ω _{Cu}	ω _L	ω _{H2O}
23,44	63,37	13,19	24,05	63,03	12,92

Для подтверждения предположений о структуре координационных узлов были записаны ИК-спектры несвязанной 2,3,4,5-тетрагидро-2-имино-4-оксо-1,3-

тиазол-5-уксусной кислоты и полученного соединения. А также ЭПР-спектр полученного комплекса.

Результаты количественного анализа и данные ИК- и ЭПР-спектров позволяют заключить, что синтезированное комплексное соединение соответствует формуле [CuL(H₂O)₂], где L = депротонированная по карбоксильной группе 2,3,4,5-тетрагидро-2-имино-4-оксо-1,3-тиазол-5-уксусная кислота и имеет структуру, проекция которой представлена на рисунке 2.

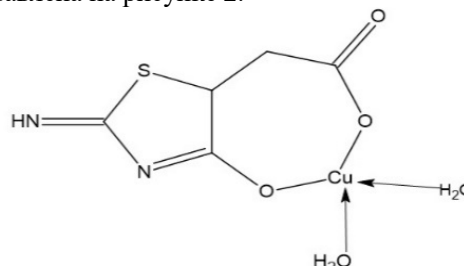


Рис.2 Предполагаемое строение координационного соединения

Была проведена попытка синтезировать данное координационное соединение традиционным методом обмена лиганда, путем добавления по каплям водно-спиртового раствора хлорида меди к раствору 2,3,4,5-тетрагидро-2-имино-4-оксо-1,3-тиазол-5-ацетата натрия (состав растворителя аналогичен). Однако, в ходе реакции ионы меди связываются в растворе с гидроксид-ионами, в результате чего единственным продуктом является гидроксид меди (II), что подтверждают данные количественного анализа (массовая доля меди в данном соединении 64,5%).

Также метод электрохимического синтеза был применен нами для получения оксалата меди, который в дальнейшем служил прекурсором для наночастиц с морфологией прямоугольных шестигранников [7].

Нами были рассмотрено получение оксалата в водной среде, а также в системе вода:ДМФА в объемном соотношении 1:1.

В обоих случаях синтез осуществлялся в двухэлектродной бездиафрагменной ячейке в течение 5 часов с использованием импульсного электрического тока, плотность тока – 6 мА/см², длительность импульса – 1 мин.

Полученные осадки промывали, высушивали на воздухе и анализировали. Результаты количественного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2. Состав синтезированных соединений

Система	Вычислено, % (мас.)		Найдено, % (мас.)	
	ω _{Cu}	ω _L	ω _{Cu}	ω _L
Вода	41.93	58.07	41.08	57.56
Вода : ДМФА	41.93	58.07	40.99	57.92

Получение оксида меди осуществляли методом термоллиза. 0.5 г образца оксалата помещали в фарфоровый тигель, нагревали в муфельной печи до

400°C (программируемый нагрев со скоростью 10 град/мин) и выдерживали при этой температуре 4 ч.

Изменение состава растворителя заметно сказывается на морфологии микрочастиц. Термолизом оксалата меди, синтезированного в водном растворе, были получены пластины CuO диаметром 1–10 мкм (рисунок 3а, б). В смеси растворителей вода–ДМФА (1:1) формируются частицы в виде прямоугольных шестигранников с довольно широким распределением по размерам (0.2–5 мкм), образующие сростки сложной формы (рис. 3в, г). При высоком разрешении заметно, что в обоих случаях частицы обладают пористой структурой.

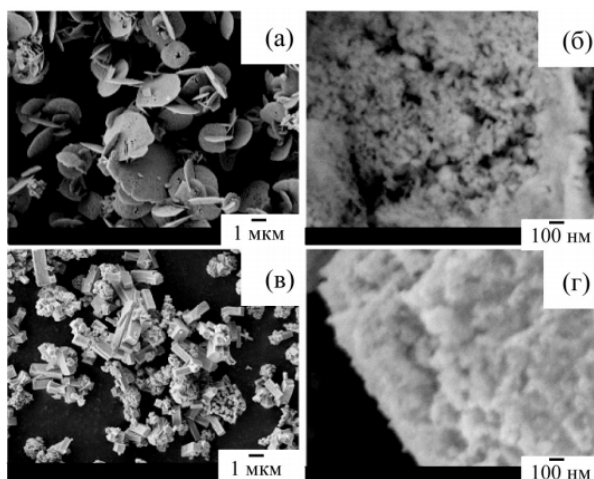


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения частиц CuO, полученных электрохимическим синтезом в водном растворе (а, б) и в смеси растворителей вода–ДМФА (в, г)

Разница в морфологии микрочастиц, полученных методом электрохимического синтеза в присутствии ДМФА и без него, может быть обусловлена более высокой вязкостью ДМФА по сравнению с водой, а также его комплексообразование с ионами меди. Эти факторы снижают скорость генерации оксалата и влияют на рост его частиц в растворе. Вторичная пористая структура оксида меди(II) формируется на этапе термолиза в результате выделения газообразных продуктов, так как частицы оксалата в обоих случаях обладают гладкой поверхностью, что свидетельствует о их монокристаллическом строении.

Можно предположить, что рост частиц оксалата меди(II) происходит преимущественно по диффузионному механизму, хотя формирование сростков указывает на одновременное протекание агрегации. Таким образом, оксалат меди(II), полученный методом электрохимического синтеза в водно-органической среде, может быть успешно использован в качестве прекурсора пористых микрочастиц оксида меди(II) с морфологией прямоугольных шестигранников, в то время как применение метода осаждения в сопоставимых условиях не позволяет добиться такого результата.

Состав растворителя, в частности, присутствие компонента с высоким донорным числом (ДМФА), оказывает заметное влияние на структуру конечного

продукта синтеза, что может быть использовано для получения материалов на основе CuO с заданными свойствами.

Заключение

По результатам работы можно сделать вывод, что электрохимический синтез является удобным и эффективным способом получения координационных меди и демонстрирует следующие преимущества: одностадийность, высокие выходы, возможность кинетического контроля процесса синтеза, высокая степень чистоты продуктов. Полученные методом электрохимического синтеза соединения могут быть использованы в качестве прекурсоров для получения наночастиц заданной морфологии.

Работа выполнена с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» – Центра коллективного пользования Кубанского государственного университета, а также ЦКП «Эколого-аналитический центр системных исследований, математического моделирования и экологической безопасности Юга России» Кубанского государственного университета.

Список литературы

1. Prathap M., U. A.. Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H₂O₂ / U.A. Prathap M., B. Kaur, R. Srivastava // *Journal of colloid and interface science.* – 2012. – V. 370. – №. 1. – P. 144-154.
2. Preparation, characterization, and electrochemical application of mesoporous copper oxide / L. Cheng, M. Shao, D. Chen, Y. Zhang // *Materials Research Bulletin.* – 2010. – V. 45. – №. 2. – P. 235-239.
3. Pillow-shaped porous CuO as anode material for lithium-ion batteries / M.Wan, D. Jin, R. Feng et al // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2011. – V. 14. – №. 1. – P. 38-41.
4. Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis / H. Siddiqui, M.S. Qureshi, F.Z. Haque // *Optik.* – 2016. – V. 127. – №. 5. – P. 2740-2747.
5. Ayodhya D. Facile thermal fabrication of CuO nanoparticles from Cu (II)-Schiff base complexes and its catalytic reduction of 4-nitrophenol, antioxidant, and antimicrobial studies / D. Ayodhya, G. Veerabhadram // *Chemical Data Collections.* – 2019. – V. 23. – P. 100259.
6. Preparation of octahedral CuO micro/nanocrystals and electrochemical performance as anode for lithium-ion battery / L. Feng, Z. Xuan, Y. Bai et al. // *Journal of alloys and compounds.* – 2014. – V. 600. – P. 162-167.
7. Применение метода электрохимического синтеза для получения пористых микрочастиц оксида меди (II) с морфологией прямоугольных шестигранников / Е.О. Андрийченко, В.И. Зеленов, В.Е. Бовыка, Н.Н. Буков // *Журнал общей химии.* – 2021. – Т. 91. – №. 4. – С. 638-642.

УДК 544.77

Вукайлович К., Любимов А.В., Райтман О.А.

ХЕМОСЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ДИФИЛЬНОГО СПИРОНАФТОКСАЗИНА

Вукайлович Кристина – бакалавр 4-го года обучения кафедры общей и неорганической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9; kristina.vukajlo@gmail.com

Любимов Александр Владимирович, с.н.с., к.х.н., Институт Химической Физики им. Н.Н. Семенова;

Райтман О.А. – кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической химии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены реакции комплексообразования дифильного спиронафтоксазина SNO-16 с катионами различных металлов. Установлено, что взаимодействие SNO-16 с ионами Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} приводит к интенсивному окрашиванию растворов фотохрома. Продемонстрирована высокая селективность этих реакций, что открывает широкие перспективы использования данного класса соединений в качестве чувствительных элементов датчиков для определения катионов тяжелых и переходных металлов.

CHEMOSENSITIVE PROPERTIES OF AMPHIPHILIC SPIRONAPHTOXAZINE

Vukajlović K., Lyubimov A.V., Raitman O.A.

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

The article discusses complexation reactions of a diphilic spironaphthoxazine SNO-16 with cations of various metals. It had been found that an interaction of SNO-16 with Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} ions results in an intense coloration of solutions of the photochrome. High selectivity of these reactions had been demonstrated, which opens broad prospects for application of the given class of compounds as sensitive elements in sensors for detection of heavy and transition metal cations.

Введение

Тяжелые металлы токсичны для биологических систем из-за их способности дезактивировать ферменты [1] и генерировать активные формы кислорода, что может приводить к окислительному повреждению биомолекул [2]. Допустимые концентрации таких металлов в окружающей среде и пищевых продуктах подлежат регулированию [1]. С другой стороны, такие элементы как железо и медь необходимы в качестве функциональных компонентов (активаторов, стабилизаторов) ряда ферментов, выполняющих клеточные процессы, и ядовиты только если присутствуют в живых организмах в избытке [1,2]. Ионы алюминия, ртути и свинца, не играют значимой физиологической роли в метаболических процессах живых организмов, но их повышенная концентрация в крови вызывает проблемы с сердечно-сосудистой системой, центральной нервной системой, почками, печенью, репродуктивными органами, желудочно-кишечным трактом [3, 4, 5].

Широко распространенные методы обнаружения катионов металлов основаны на изменении поглощения света в результате комплексообразования, приводящем к колориметрическому отклику или возникновению флуоресценции [6].

Спиронафтоксазины – это класс фотохромных органических соединений. Они представляют собой молекулы, состоящие из двух гетероциклических почти плоских фрагментов (индолина и нафтооксазина), связанных тетраэдрическим спироуглеродом [7]. В отсутствие УФ-облучения, тетраэдрический спироуглерод предотвращает конъюгацию двух π -электронных систем, поэтому молекула бесцветна. Расщепление связи при облучении приводит к

планаризации молекулы и удлинению π -сопряжения в молекуле, что в свою очередь вызывает появление окраски [7]. Известным фактом является то, что взаимодействие некоторых металлов с спиронафтоксазинами может также вызывать переход молекулы из закрытой формы в мероцианиновую [6]. Это позволяет обнаруживать такие катионы за счет изменения спектра поглощения спиронафтоксазина. При этом, на селективность фотохрома по отношению к различными ионам может влиять природа и положение заместителей в молекуле.

В настоящее время, общая тенденция к миниатюризации изделий требует высокой организации функциональных молекул на рабочей поверхности устройства. В связи с этим, одним из перспективных методов формирования ультратонких пленок на твердых подложках является техника Ленгмюра-Блоджетт. Для получения монослоев Ленгмюра и пленок Ленгмюра-Блоджетт используют растворы дифильных веществ в легколетучих органических растворителях. Однако, фотохромные и комплексообразующие свойства дифильных фотохромных спирооксазинов до сих пор остаются малоизученными, как в растворах, так и в ультратонких пленках [8]. В связи с этим основной целью данной работы являлось изучение комплексообразующих свойств одного из представителей данной группы соединений, 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4] оксазин]-9'-ола в органических растворителях.

Экспериментальная часть

Объектом исследований является дифильный спиронафтоксазин, 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4]оксазин]-

9'-ол, имеющий сокращенное название SNO-16, синтезированный к.х.н. Любимовым А.В. в лаборатории химии реакционноспособных олигомеров ИХФ РАН.

Для приготовления раствора SNO-16 с концентрацией $1,08 \cdot 10^{-4}$ М и растворов перхлоратов металлов с концентрацией $1,08 \cdot 10^{-2}$ М взвешенную на аналитических весах соответствующую навеску сухого вещества растворяли в колбе на 10 мл. В качестве растворителя использовали ацетонитрил – «Компонент – Реактив», ос.ч.

Изучение реакций комплексообразования SNO-16 с катионами металлов проводили с помощью спектрофотометра JASCO-V730 (спектральный диапазон 190 – 1100 нм, спектральная ширина полосы 1,0 нм) и оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048CL-EVO (разрешение 0.06-20 нм) в кварцевой кювете (плавленый кварц SUPRASIL) размером 1x0.2 см.

Обсуждение результатов

Структурная формула и реакция комплексообразования фотохрома с катионами металлов представлена на рис.1:

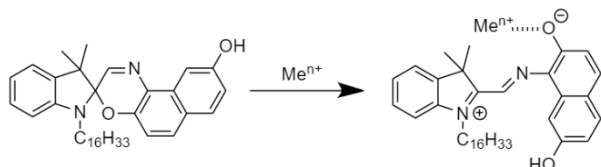


Рис.1 Реакция комплексообразования SNO-16 с катионами металлов

Для обнаружения определенного катиона оптическим хемосенсором необходимо, чтобы соединение, используемое в качестве чувствительных элементов, взаимодействовало с этим катионом и это взаимодействие сопровождалось появлением колориметрического отклика. Известно, что катионы некоторых металлов способны индуцировать превращение молекул спироафтоксазинов в мероцианиновую форму в отсутствие УФ облучения с последующим формированием комплексов [9]. Такое взаимодействие сопровождается появлением полосы поглощения в видимом диапазоне. На рис.2 представлены спектры SNO-16 в ацетонитриле до и после добавления перхлоратов различных металлов в этом же растворителе:

Очевидно, что взаимодействие SNO-16 с Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} приводит к появлению и росту полосы поглощения, характерной для мероцианиновой формы этого соединения. Введение в систему других щелочных, щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов не приводит к сколько-нибудь заметному изменению спектра поглощения фотохрома. Для всех комплексов обнаруживается гипсохромный сдвиг полосы поглощения относительно полосы фотоиндуцированного мероцианина (598 нм). Для комплексов с Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} , сдвиг составил 65 нм, 66 нм, 78.5 нм и 114 нм, соответственно. Различные величины сдвига связаны с природой вводимого

катиона металла, и как следствие с разным перераспределением электронной плотности открытой формы молекулы.

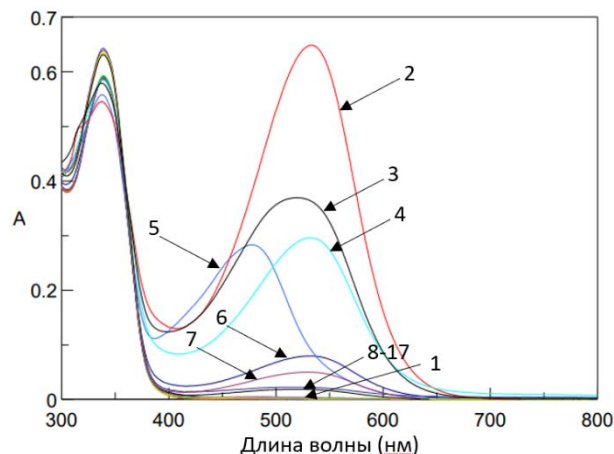


Рис.2 Спектры поглощения $1,08 \cdot 10^{-4}$ М раствора SNO-16 в ацетонитриле (1) после добавления эквимольного количества перхлората Al^{3+} (2), Hg^{2+} (3), Fe^{3+} (4), Cu^{2+} (5), Pb^{2+} (6), Fe^{2+} (7), Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Li^{+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} и Na^{+} (8-17)

Для определения чувствительности SNO-16 к Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} было проведено спектрофотометрическое титрование растворов, содержащих $1 \cdot 10^{-4}$ М фотохрома, растворами целевых металлов в ацетонитриле. Установлено, что Al^{3+} и Fe^{3+} образуют с изучаемым соединением комплексы состава 1:1, Hg^{2+} - 1,5:1, а Cu^{2+} - комплексы состава 2:1.

В реальных условиях обнаружение целевых катионов проводится, чаще всего, на фоне большого количества мешающих ионов. Для успешного применения ионофора в качестве чувствительного элемента хемосенсора необходимо, чтобы это соединение избирательно связывало целевой ион, и при этом не происходило ослабления аналитического отклика. Для изучения селективности SNO-16 по отношению к Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} изучали комплексообразование с этими катионами в присутствии катионов щелочных, щелочноземельных, переходных и тяжелых металлов. Спектры поглощения растворов комплексов SNO-16 в отсутствие и в присутствии мешающих катионов представлены на рис. 3 и 4:

Очевидно, что присутствие мешающих ионов не влияет на реакцию комплексообразования SNO-16 с Al^{3+} и Cu^{2+} (рис. 3). В реакции с Fe^{3+} и Hg^{2+} (рис. 4) происходит незначительное снижение оптического отклика, однако, система продолжает проявлять хемосенсорные свойства.

Изучение кинетики взаимодействия исследуемого фотохрома с катионами металлов показало, что реакция SNO-16 с катионами алюминия, железа (III) и ртути подчиняется уравнению первого порядка с константой скорости от $1,3 \cdot 10^{-2}$ до $2,9 \cdot 10^{-2}$ с $^{-1}$, в то время как комплексообразование с катионами меди происходит в 10 раз быстрее.

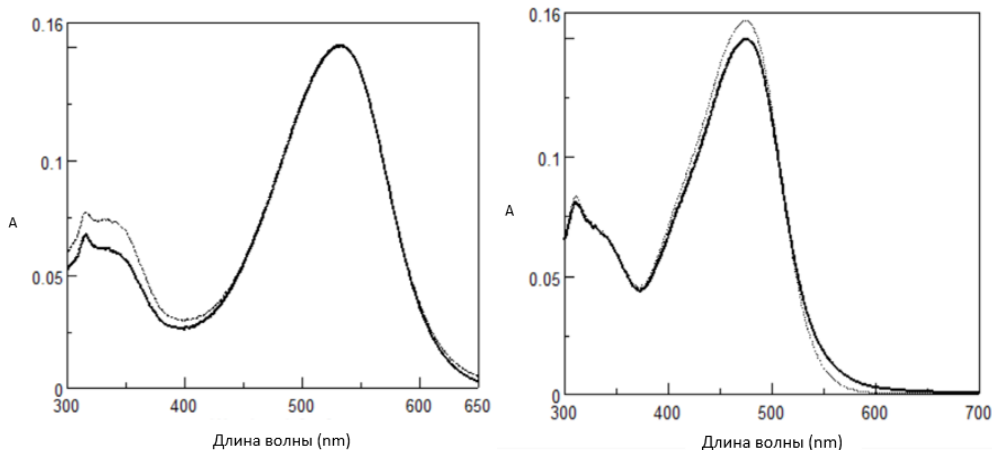


Рис. 3 Спектры образцов SNO-16 в смеси с Al^{3+} (слева) и Cu^{2+} (справа) в отсутствие (обозначено пунктирной линией) и в присутствии мешающих ионов (обозначено сплошной линией)

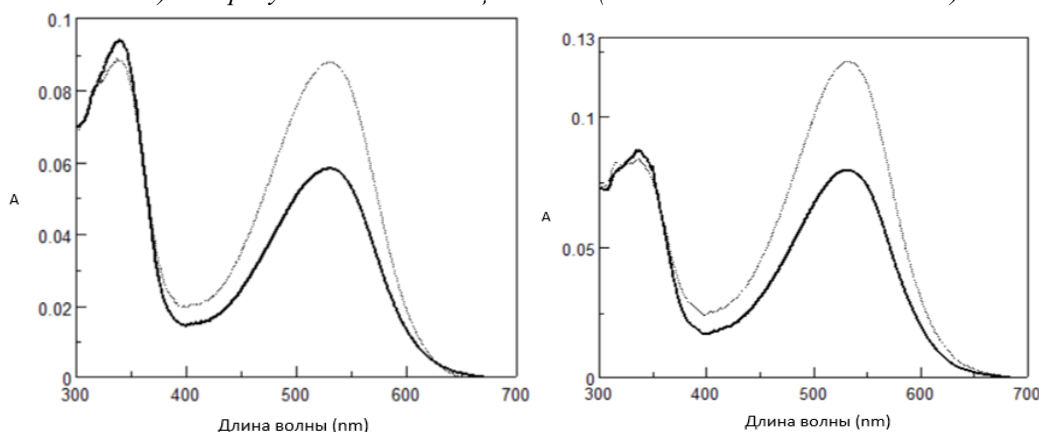


Рис. 4 Спектры образцов SNO-16 в смеси с Fe^{3+} (слева) и Hg^{2+} (справа) в отсутствие (обозначено пунктирной линией) и в присутствии мешающих ионов (обозначено полной линией)

Заключение

Результаты исследований показывают, что дифильный 3,3-диметил-1-гексадецил-1,3-дигидроспиро[индолин-2,3'-нафто [2,1-b][1,4]оксазин]-9'-ол эффективно связывается с катионами Al^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} . Полученные данные открывают широкие перспективы использования соединений данного класса для создания селективных и чувствительных сенсорных систем для определения ионов тяжелых и переходных металлов.

Список литературы

1. Zoecklein B.W., Wine analysis and production, Aspen Publishers, 1999.
2. Letelier M.E., Sánchez-Jofré S., Peredo-Silva L., Cortés-Troncoso J., Aracena-Parks P. Mechanisms underlying iron and copper ions toxicity in biological systems: Pro-oxidant activity and protein-binding effects, *Chemico-Biological Interactions*, vol. 188, no. 1, 2010, 220–227.
3. Igbokwe I.O., Igwenagu E., Igbokwe N.A. Aluminium toxicosis: a review of toxic actions and effects, *Interdisciplinary Toxicology*, vol. 12, no. 2, 2019, 45–70.
4. Kumar A., Cabral-Pinto M., Chaturvedi A.K., Shabnam A.A., Subrahmanyam G., Mondal R., Gupta D.K., Malyan S.K., Kumar S.S., Khan S.A., Yadav K.K., Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 17, no. 7, 2020, 2179.
5. Bernhoft R.A., Mercury Toxicity and Treatment: A Review of the Literature, *Journal of environmental and public health*, 2012, 460508.
6. Ye J.T., Wang L., Wang H.Q., Chen Z.Z., Qiu Y.Q., Xie H. M., Spirooxazine molecular switches with nonlinear optical responses as selective cation sensors, *RSC Advances*, vol. 7, no. 2, 2017, 642–650.
7. Minkovska S., Jeliakova B., Borisova E., Avramov L., Deligeorgiev T., Substituent and solvent effect on the photochromic properties of a series of spiroindolinonaphthooxazines, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 163, Issues 1–2, 2004, 121–126.
8. Ivakhnenko D. A., Shokurov A. V., Lyubimova G. V., Photochromic transformations of amphiphilic spiropyran in acetonitrile solutions and at the air/water interface, *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, vol. 67, no. 12, 2018, 2266–2270.
9. Fedorov Y. V., Shepel N. E., Peregudov A. S., Fedorova O. A., Deligeorgiev T., Minkovska S., Modulation of photochromic properties of spirooxazine bearing sulfobutyl substituent by metal ions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 371, 2019, 453–460.

Инжиниринг энергоресурсосберегающих химических технологий и инновационных материалов. Логистика ресурсосбережения, технологическая инноватика, стандартизация и сертификация в химической промышленности.

УДК 66.081.63

Абаева Е.А., Аверина Ю.М., Ветрова М.А.

ПОДХОД К СОЗДАНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН С СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИИ ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЫ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Абаева Екатерина Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; abaeva.kate@yandex.ru

Аверина Юлия Михайловна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; averinajm@mail.ru

Ветрова Маргарита Александровна – аспирант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассматривается возможность разработки композиционных керамических мембран с селективным слоем на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ), которые могут найти свое применение для опреснения воды или очистки ее от различных солей. Ключевым назначением СДГ при нанесении на мембрану является повышение эффективности водопользования и рентабельности, а также энергоресурсосбережения на различных объектах.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, очистка воды, фильтрация, обратный осмос, керамические мембраны

AN APPROACH TO THE CREATION OF COMPOSITE MEMBRANES WITH A SELECTIVE LAYER BASED ON LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR THE ORGANIZATION OF A CLOSED WATER USE SYSTEM

Abaeva E. A., Averina J. M., Vetrova M.A.

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

The article considers the possibility of developing composite ceramic membranes with a selective layer based on layered double hydroxides (LDH), which can find their application for desalination of water or its purification from various salts. The key purpose of LDH when applied to the membrane is to increase the efficiency of water use and profitability, as well as energy conservation at various facilities.

Key words: layered double hydroxides, water purification, filtration, reverse osmosis, ceramic membranes

Введение

За последние несколько лет все больше внимания уделяют композиционным керамическим мембранам с селективным слоем, которые получают на основе неорганических соединений [1,2]. Данные материалы имеют свою отличительную особенность, которая заключается в однородном распределении пор по размерам, высокими показателями канальной пористости, удельной поверхности, большим объемом пор и, способности работы при высоких температурах, а также повышенной адсорбционной емкостью в сочетании с другими материалами.

В ряде работ [3-6] используются различные неорганические, органические и гибридные материалы, такие как, однослойный графен, целлюлозные нановолокна, и другие, для увеличения эффективности работы аппаратов на базе керамических мембран. Предложенные в данных работах методы пусть и показывают в достаточной степени высокую эффективность на лабораторных установках, но в то же время имеют весомый недостаток в отношении экономической составляющей, а также трудности получения данных материалов, способности масштабирования до опытного или промышленного производства.

В качестве одних из высокоперспективных материалов, которые могут применяться для опреснения воды или очистки ее от различных видов солей, могут стать установки с применением композиционных керамических мембран со слоистыми двойными гидроксидными (СДГ), ключевым назначением которых является организация водопользования с целью повышения рентабельности и энергоресурсосбережения на различных объектах.

Экспериментальная часть

Слоистые двойные гидроксиды характеризуются широким спектром уникальных свойств, за счет чего находят широкое применение. Прежде всего стоит обратить внимание на возможность вариации катионного состава слоя слоистых двойных гидроксидов, все катионы металлов в комбинации с $Me_{1-x}^{2+}-Me_x^{3+}$ могут быть в составе «каркаса». Отличительной характеристикой межслоевого пространства является способность удерживать химические вещества между слоями и замещении анионов в межслоевом пространстве без повреждения слоистой структуры. [7, 9]

Высокая термостабильность - разложение слоистых двойных гидроксидов происходит с сохранением их слоистой структуры, что позволит проводить химические реакции при более высоких температурах [8], а также делает возможным их применение в композиционных керамических мембранах в роли селективного слоя.

В статье рассматривается подход в создании композиционных керамических мембран с разделением на три основные составляющие:

- пористая подложка (преимущественно из альфа формы оксида алюминия, которая в свою очередь является макропористым материалом с открытыми порами);

- промежуточный слой (также оксид алюминия, но уже с меньшим размером наносимых частиц и пор, который позволяет уменьшать проницаемость мембраны до микропористых);

- селективный слой (определяет основные фильтрационные свойства мембраны, поры наименьшего размера, в частности, благодаря наночастицам на поверхности можно получить

наночастицы и обратноосмотические мембраны).

Общая методика нанесения селективного слоя мембран включает следующие стадии:

1) Подготовленную трубчатую керамическую основу (корунд) покрывают суспензией частиц в поливиниловом спирте (ПВС) (10%-ный раствор в воде, длительность одного погружения 1 минута).

2) После нанесения суспензии на поверхность полученную трубку с покрытием высушивают в течение суток при комнатной температуре, затем при 100°C (6 ч).

3) Отжиг при температуре 600°C (скорость нагрева 5 °C/мин) для скрепления частиц, увеличения их размера до микронного, а также отжига ПВС.

Данную процедуру следует повторить три раза для получения слоя нужной толщины.

Полученное изделие представляет собой композиционную трехслойную мембрану с постепенным уменьшением частиц и размеров пор, как представлено на рисунке ниже (рис.1).

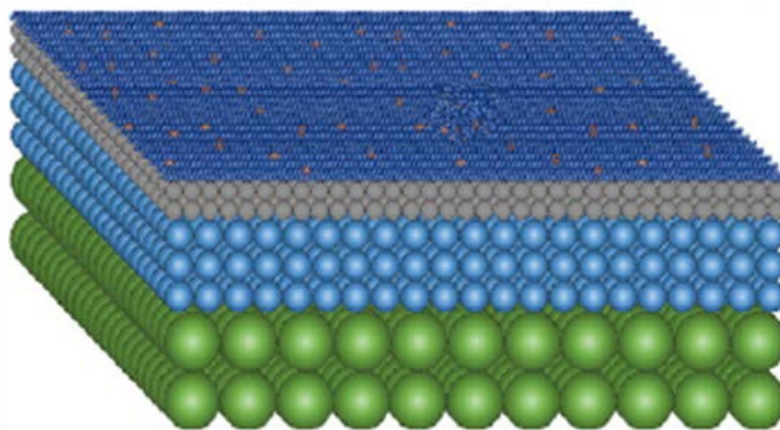


Рис. 1. Структура композиционной мембраны (снизу-вверх): слой коммерческой подложки макропористой мембраны, слой оксида алюминия, слой наночастиц (селективный слой)

Разработка новых композиционных материалов и целесообразность технологии их получения, а также приемов инжиниринга, для создания экологичного и одновременно эффективного метода очистки воды с дальнейшим созданием высокорентабельной замкнутой системы, позволят решить следующие задачи:

1. Создать технологию композитных материалов, а именно керамических элементов с варьируемыми селективными слоями.

2. Изучить методы нанесения и качества получаемого покрытия.

3. Разработать принципы активации различных физико-химических процессов за счет гидродинамической обработки.

4. Создать новые инжиниринговые решения и аппаратное оформление, руководствуясь помимо технологических, экономическими и экологическими критериями оптимизации.

5. Разработать методику технико-экономического анализа параметров проекта на

основании актуального законодательства и приоритетов развития направления «Химическое производство будущего».

Заключение

Разработка композиционных керамических мембран с селективным слоем на основе слоистых двойных гидроксидов позволяет повысить рентабельность и энергоресурсосбережение на различных объектах. Данная разработка позволяет получать мембраны с более высокими характеристиками, которые обладают рядом уникальных свойств, за счет чего находят широкое применение и способны производить лучшее спекание с промежуточным слоем мембраны, со сроком службы не менее 5 лет. Поверхность, полученная таким образом, не содержит трещин и является равномерной, что, несомненно, является преимуществом при схожих характеристиках по процессу фильтрации.

Работа выполнена при поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева ВИГ регистрационный номер X-2020-011.

Список литературы

1. Чен Ли и др. Керамические нанокompозитные мембраны и загрязнение мембран: обзор // Водные исследования. 2020., стр. 175.
2. Композиционные материалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Ю. М. Аверина, Е. Н. Субчева, Е. В. Юртов, О. В. Зверева. — РХТУ им. Д. И. Менделеева Москва, 2017. — 128 с.
3. Карим, З., Мэтью А., Грэн М., Музон Дж., Оксман К. Нанопористые мембраны с нанокристаллами целлюлозы как функциональная сущность в хитозане: удаление красителей из воды // Углеводы. 2014, стр. 112.
4. Сурвад, С. П., Смирнов С. Н., Власиук И., Уночич Р., Вейт Г., Дай С., Махурин С. Опреснение воды с использованием нанопористого однослойного графена // Натуральные Нанотехнологии. 2015, стр. 10.
5. Курбатов А.Ю., Аверина Ю.М., Меньшиков В.В., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А., Юрьева Г.А., Мамателашвили М.Т. Окисление двухвалентного железа в различных водных средах // Химическая промышленность сегодня. 2013. № 10. С. 36-41.
6. Чжан К., Дэн К., Соекво Ф., Лю, К., Чжу А. Целлюлозные нановолокна шириной менее 10 нм для ультратонких нанопористых мембран с высокой органической проницаемостью. 2016, стр. 26.
7. Авад Х., Гюнтер Б., Бендерли Д., Идждо Л., Сонгтипья П., Чарльз А. Свойства материалов наноклей ПВХ композитов // Полимер. 2009, стр. 1857-1867.
8. Али З., Ахмад Р. Нанотехнологии для очистки воды // В Области Экологических Нанотехнологий. 2020, Том 3. стр. 143-163.
9. Аверина Ю.М., Кабанов О.В., Кацерева О.В., Комляшов Р.Б., Сальникова О.Ю., Терпугов Г.В., Труберг А.А. Обезжелезивание природных вод с применением наномембран // Успехи в химии и химической технологии. 2009. Т. 23. № 2 (95). С. 14-17.

УДК 006.015.5

Алексеева Д.А., Журавлёва А.Д., Филиппова Т.Ю., Невмятуллина Х.А.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПАРФЮМЕРНО-КОСМЕТИЧЕСКОГО ПРЕДПРИЯТИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРСПЕКТИВНОГО ПЛАНИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА

Алексеева Дарья Алексеевна – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; zh7777771@mail.ru;

Журавлёва Алёна Дмитриевна – студент 4-го курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Филиппова Татьяна Юрьевна – студент 3-го курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Работа посвящена рассмотрению процесса Advanced Product Quality Planning (APQP) как возможности совершенствования качества продукции парфюмерно-косметического предприятия, описаны основные этапы APQP-процесса и предложена схема процедуры внедрения APQP на парфюмерно-косметическом предприятии.

Ключевые слова: парфюмерно-косметические предприятия, APQP, качество косметической продукции, дефекты, брак.

IMPROVING THE EFFICIENCY OF A PERFUME AND COSMETICS COMPANY BASED ON ADVANCED QUALITY PLANNING

Alekseeva D.A., Zhuravlyova A.D., Filippova T. Yu., Nevmyatullina Kh.A.

D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia
Russia, Moscow, 125047, Miuskaya Square, 9.

The work is devoted to the process of Advanced Product Quality Planning as an opportunity to improve the quality of products of a perfume and cosmetics company, describes the main stages of the Advanced Product Quality Planning process and suggests a scheme for the procedure for implementing Advanced Product Quality Planning at a perfume and cosmetics company.

Keywords: perfume and cosmetics company, APQP, quality of cosmetic products, defects, marriage.

В современной экономике одной из конкурентных отраслей является парфюмерно-косметическая. Она развивается быстрыми темпами и активно интегрируется в мировую торговлю. По итогам на начало 2020 года общий объем косметических средств в России вырос на 1,4% относительно 2019 года и достиг 3,42 миллиарда штук, что объясняется потребностью покупателей в эффективных и безопасных косметических средствах для сохранения здоровья, молодости и красоты. [1].

Чтобы соответствовать условиям конкуренции, парфюмерно-косметические предприятия находят новые методы проектирования, производства и продажи качественных товаров требовательным потребителям, контролируя соответствие цены и качества.

При серийном производстве косметических товаров мировые организации довольно часто наблюдают высокий уровень несоответствия продукции требованиям стандартов, то есть имеют определенную долю бракованных изделий. В некоторых случаях бракованная продукция может быть переработана устранением дефектов упаковки или улучшением компонентов косметической массы. В иных ситуациях при невозможности исправить "брак" дефектная продукция утилизируется. В обоих

случаях предприятия сталкиваются со следующими проблемами: необходимыми новыми затратами, снижением прибыли и рентабельности. Появление некачественного товара в торговле обязательно приведёт к потере репутации организации и части постоянных клиентов.

Перед производством парфюмерно-косметической продукции можно предусмотреть и предотвратить многие проблемы благодаря процессу Advanced Product Quality Planning (APQP) – «Перспективное планирование качества продукции». Это методика подготовки процессов производства продукта, который будет соответствовать всем требованиям и ожиданиям заказчика. Она позволяет предупреждать возможные ошибки, используя такие инструменты, как анализ рисков и последствий отказов (FMEA) и план управления (Control Plan) [2,3].

Методику APQP разработали в 80-е годы XX века крупные автомобильные компании, такие как Форд, Дженерал Моторс и Крайслер [4].

Перспективное планирование в парфюмерно-косметических компаниях даёт возможность удовлетворить запросы потребителей, а также предупредить появление дефектной продукции, сократить сроки от проектирования до выпуска

готовых изделий, снизить затраты на их производство. В 2020 году рынок косметической продукции потерпел определенные перемены. В период пандемии и изоляции особенно возросли запросы к качеству парфюмерно-косметической продукции, на смену «салонному уходу» пришел «уход в домашних условиях». Потребители стали более внимательны к безопасности, эргономичности, экологичности и другим показателям качества используемых ими парфюмерно-косметических продуктов. Одновременно с этим возрос интерес к новым продуктам в сфере ухода за кожей. Это связано с ростом количества неблагоприятных факторов, воздействующих на кожу лица и рук при использовании антибактериальных средств и средств индивидуальной защиты (СИЗ).

При качественном использовании APQP-процесса предприятия могут полностью исключить появление ошибок и малозначительных, значительных, критических дефектов на всех этапах производства и реализации косметической продукции.

Внедрение APQP-процесса в производство необходимо начинать с кадровой политики: сформировать команду, состоящую из специалистов в области маркетинга, производства, технологической и технической службы, привлечь основных поставщиков и потенциальных потребителей.

Выделяют пять этапов APQP [5,6]:

1. Целевая программа планирования. На этом этапе необходимо изучить "голос потребителя" и создать концепцию будущего косметического товара.

2. Проектирование парфюмерно-косметической продукции и оценка выполнимости. На этой стадии

требуется описать свойства и характеристики готового продукта с целью получения опытного образца.

3. Проект процесса. Здесь осуществляется проектирование и разработка процессов и технологий производства, необходимого для получения пилотного варианта с учётом технических требований и стоимостных запросов потребителя.

4. Валидация продукта и процесса. На этом этапе подтверждается качество продукции, её соответствие требованиям. Осуществляется предпусковая подготовка производства.

5. Оценка и корректирующие действия. На этой стадии проводится исследование удовлетворенности потребителя по ключевым показателям. Необходимо также стабилизировать производственные процессы с целью снижения процента расхождения показателей качества. Важным становится осмысление собственного опыта производства и дальнейшая коррекция определённых действий.

Основа APQP-процесса - четкое взаимодействие всех его участников и обеспечение своевременного выполнения требуемых этапов работы при приемлемых затратах [7].

Схема внедрения APQP-процесса приведена на рисунке 1. Важная особенность этой методики в том, что этапы выполняются не просто последовательно, а последовательно-параллельно. Это даёт возможность значительно сократить сроки действий на каждом из этапов, а также позволяет вернуться на предыдущий этап с целью проведения корректирующих действий и дальнейшего возобновления работы [8,9].

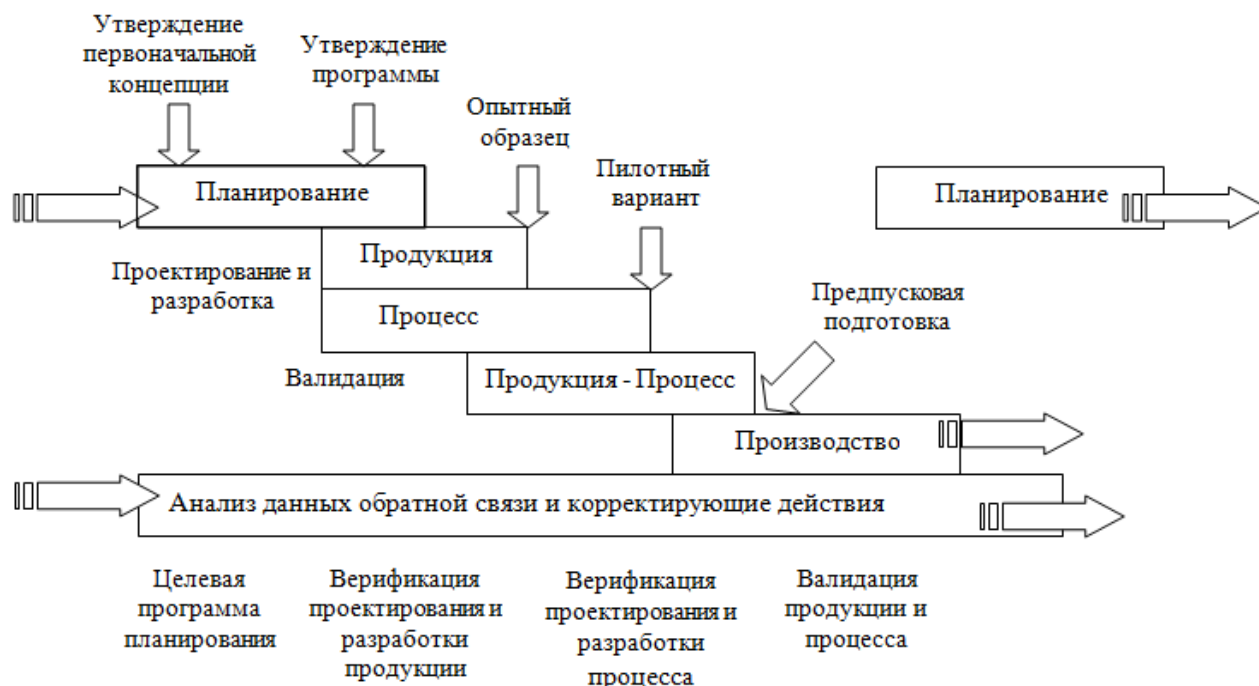


Рисунок 1. Схема внедрения APQP-процесса на парфюмерно-косметическом предприятии

Использование методики APQP на парфюмерно-косметических предприятиях даёт возможность эффективно планировать производство, обеспечивать

потребителя качественными товарами, обнаруживать возможные проблемы на ранних стадиях проектирования и производства, осознавать

необходимые изменения в процессе работы над проектом, создавать условия существования кросс-функциональных входов и выходов, а главное - гарантировать производство качественной косметической продукцией в нужные сроки и с минимальными затратами.

К сожалению, у большинства отечественных парфюмерно-косметических предприятий на современном этапе отсутствует внутренняя потребность к переменам в своей деятельности. Лишь немногие предприятия осознают необходимость повышения своей реальной конкурентоспособности, внедряя методику Advanced Product Quality Planning, обеспечивая качественной продукцией своего потребителя.

Список литературы

1. Проект Правительства РФ «Стратегия развития парфюмерно-косметической промышленности Российской Федерации на период до 2030 года», 2018. 48 с.
2. ГОСТ Р 58046-2017 Системы менеджмента качества предприятий авиационной, космической и оборонной отраслей промышленности. Перспективное планирование качества продукции.
3. Кабанова, Е.А. Перспективное планирование на предприятии. Молодой ученый. № 40 (174), 2017 С. 118-120
4. Амирханян А.С., Бревнова А.Г. Перспективное планирование качества продукции. Актуальные проблемы авиации и космонавтики, 2012
5. Каляшина А.В., Трофимова М.С., Трофимов С.М. Структуризация процедуры APQP как первый шаг перспективного планирования качества продукции: статья, 2015 С. 7
6. Medical Program Management: Advanced Product Quality Planning (APQP) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.smmanufacturing.com/medical-product-design-development.php> (дата обращения: 17.05.2021)
7. Ващенко Н.В. Методология оценки совместимости нормативных требований отечественной и зарубежной практики при построении систем менеджмента качества: дис. канд. техн. наук М., 2014. С. 4.
8. Мишин В.М. Управление качеством. М.: ЮНИТИИ-ДАНА, 2009. 463 с.
9. Антонова И.И. Всеобщее управление качеством. Основоположники всеобщего менеджмента качества. Руссайнс, 2018. 133 с.
10. Жирнова Е.А. Менеджмент качества. Учебное пособие - Сиб. Гос. Аэрокосмич. Красноярск, 2014 144 с.
11. Ващенко Н.В. Внедрение современных методов обеспечения качества// Стандарты и качество, 2014

УДК 620.193

Белевич А.А., Алешина В.Х., Ваграмян Т.А.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КАЧЕСТВО ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ К НАНЕСЕНИЮ КОНСЕРВАЦИОННОГО СОСТАВА

Белевич Александра Александровна, студент 4 курса аспирантуры кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: Alexandrabelevich@mail.ru;

Алешина Венера Халитовна, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии.

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

Настоящая работа посвящена изучению влияния различных видов растворителей на качество подготовки поверхности стали марки 08пс к нанесению консервационного состава. Изучено влияние использования комбинаций растворителей на краевой угол смачивания поверхности стали. Подобрана оптимальная схема процесса обезжиривания поверхности металла, при которой достигается минимальное значение краевого угла смачивания, а, следовательно, наиболее равномерное покрытие пленкой консервационного состава.

Ключевые слова: консервационные составы (масла), защита от коррозии, подготовка поверхности, равномерность покрытия, нанесение масла, обезжиривание.

STUDY OF THE EFFECT OF VARIOUS SOLVENTS ON THE QUALITY OF STEEL SURFACE PREPARATION FOR CONSERVATION COMPOSITION

Belevich A.A., Aleshina V.Kh., Asnis N.A., Vagramyan T.A.

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

This work is devoted to the study of the influence various solvents for the quality of surface treatment of steel 1008. The effect of the contact angle of wetting is studied during of usage combinations of solvents. The optimal scheme of the metal surface degreasing process is selected, which achieves the minimal value of the contact angle of wetting, which is known as the densest and uniform coating of the oil film of the conservation composition.

Keywords: conservation oils, corrosion protection, surface treatment, uniform coating, oil application, degreasing.

Введение

Для организации временного хранения и транспортировки стали с целью защиты поверхности металла металлургические комбинаты используют консервационные масляные композиции, содержащие ингибиторы коррозии. Актуальной остается задача разработки малокомпонентных консервационных составов (масел), обладающих не только защитной способностью, но и другими свойствами: легкостью смывания для ускорения подготовки металла к дальнейшим операциям и снижения издержек на процесс очистки поверхности, стойкостью к ультрафиолетовому облучению, легкостью нанесения без нагрева и дополнительных операций.

При обсуждении защитных свойств образующихся масляных пленок на поверхности металлов нельзя недооценивать вклад подготовки поверхности металла перед нанесением покрытия. Актуальность качественной подготовки поверхности металла (для эффективной защиты сталей) показана в работах J. C. Hudson, кроме того, многие исследователи подчеркивают особую важность процесса подготовки поверхности металла для

последующего нанесения антикоррозионных покрытий [1].

Качество подготовки поверхности металла определяется такими факторами, как наличие на поверхности остатков органических и неорганических веществ, шероховатость поверхности. Отсутствие или недостаточная подготовка поверхности металла может привести к преждевременной коррозии, образованию нежелательных очагов коррозии под пленками защитных покрытий или недостаточной адгезии защитных составов к поверхности.

Доказано, что наличие различных загрязнений на металлических поверхностях (масла, смазки и других органических веществ) может снизить поверхностную энергию высокоэнергетических металлических поверхностей со значений около 400 дин/см до значений <20 дин/см, тем самым уменьшая смачивание обрабатываемой поверхности и препятствуя адгезии ингибирующей пленки. Растворимые неорганические вещества (например, соли) также препятствуют адгезии и действуют как депассиваторы и препятствуют пассивации поверхности за счет резкого снижения электрического сопротивления в межфазной области.

Для увеличения адгезии ингибирующих покрытий к поверхности металла, поверхности придают шероховатость механическим или электрохимическим способом, что значительно увеличивает количество активных участков на поверхности металла (которые являются реакционными участками для адгезии пленки покрытия) [1].

Теоретическая часть

Для нанесения на поверхность металла консервационного состава требуется подготавливать поверхность металла для равномерного, однородного покрытия тонким слоем смазки. С целью обеспечения данного требования необходимо предварительно обезжиривать обрабатываемую поверхность. В разных отраслях промышленности, где применяют листовую прокат стали, используют различные органические растворители, например, гептан, уайт-спирит, и другие.

Как известно, природа растворителя влияет на работу адгезии и когезии, что приводит к различиям в смачиваемости поверхности обрабатываемого материала. Способность поверхности смачиваться описывается уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{23} - \sigma_{13}}{\sigma_{12}},$$

где σ_{23} , σ_{13} , σ_{12} — соответственно поверхностные энергии на границе раздела фаз твёрдое тело-газ, жидкость-твёрдое тело и жидкость-газ [2].

Величина косинуса краевого угла определяет в какой степени смачивается твёрдая поверхность жидкостью и зависит от работы адгезии и когезии. С работой адгезии контактный угол связан уравнением Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma_{12}(1 + \cos \theta),$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз (жидкость-газ), $\cos \theta$ — краевой угол смачивания, W_a — обратимая работа адгезии. Это уравнение можно представить в следующем виде:

$$\frac{W_a}{W_k} = \frac{1 + \cos \theta}{2}.$$

Работа адгезии — W_a направлена на растекание жидкости по поверхности твёрдого тела, посредством растяжения. В то же время, работа когезионных сил — W_k противоположна работе адгезии и

способствует стягиванию жидкости в каплеобразную форму, предотвращая растекание. Из этого следует, что чем выше значения W_a , и чем ниже W_k , тем лучше твёрдая поверхность будет смачиваться жидкостью (как следствие, величина $\theta < 90^\circ$) [2].

Таким образом, краевой угол смачивания свидетельствует о степени гидрофильности поверхности и может служить критерием полноты ее очистки. Чем меньше значение краевого угла смачивания, тем лучше поверхность очищена от загрязнений.

Экспериментальная часть

Исследовано влияние состава растворителя на качество подготовки обрабатываемой поверхности металла перед нанесением консервационного состава (масла).

С целью нахождения оптимального способа подготовки поверхности (обезжиривания) стальных пластин, перед нанесением масла для дальнейших испытаний по определению степени защиты консервационного состава при воздействии соляного тумана и влажности, необходимо было определить значение краевого угла смачивания стали после обезжиривания.

Оценку смачиваемости поверхности металла проводили на гониометре ЛК-1. Принцип действия Гониометра ЛК-1 основан на получении изображения лежащей капли воды на исследуемом материале с помощью цифровой видеокамеры (Levenhuk C310 NG). Полученные изображения экспортируются на компьютер, после чего определяется краевой угол смачивания методом касательной при помощи программного обеспечения DropShape [3,4].

В качестве растворителей были выбраны органические и неорганические вещества: 1 Н раствор NaOH, уайт-спирит, уайт-спирит с последующей обработкой ацетоном, уайт-спирит с последующей обработкой этанолом, уайт-спирит с последующими обработками этанолом и ацетоном, гексан с последующей обработкой этанолом. В качестве металлической подложки использовалась сталь марки 08 пс.

Методика эксперимента: Пластины с обеих сторон обезжиривают бинтом или ватой, смоченными указанными выше растворителями. Затем пластины высушивают на воздухе, наносят каплю дистиллированной воды и проводят измерение краевого угла смачивания на гониометре ЛК-1. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 1 (рис.1).

Таблица 1. Значение краевого угла смачиваемости в зависимости от типа растворителя, использованного для обезжиривания поверхности.

Растворитель	1	2	3	4	5	6
	1Н NaOH	уайт-спирит	уайт-спирит + ацетон	уайт-спирит + этанол	уайт-спирит + этанол + ацетон	гексан + этанол
Краевой угол смачивания, °	82	80	75	33	65	80

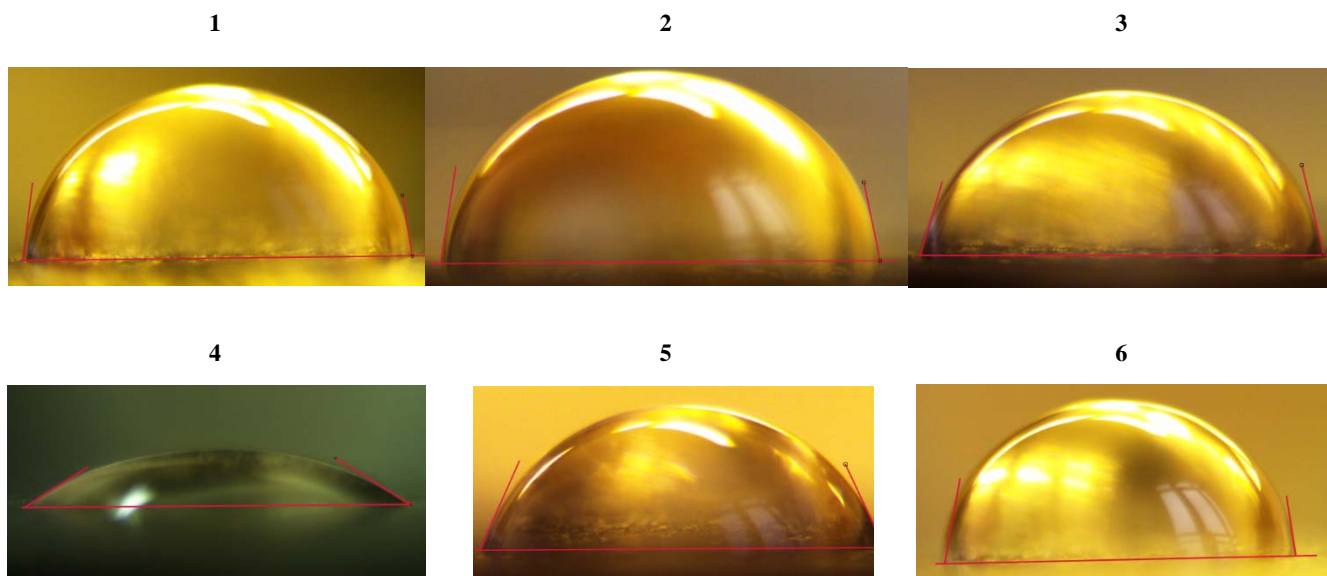


Рис. 1. Фотографии капли дистиллированной воды на поверхности стали, обезжиренной различными растворителями.

Из полученных результатов видно, что наименьший краевой угол смачивания достигается при использовании последовательно пары растворителей по способу №4. Взяв за основу наилучший способ обезжиривания Уайт-спирит + этанол, было проведено двух- и трехкратное обезжиривание этанолом (после однократного обезжиривания Уайт-спиритом) с целью улучшения

качества очистки. После каждого обезжиривания поверхности стальной пластины этанолом, дожидались его полного улетучивания с поверхности. Было установлено, что при двукратном повторении процедуры обезжиривания угол смачивания составил $\theta = 25^\circ$ (рис. 2а), а при трехкратном повторении процедуры обезжиривания угол смачивания составил $\theta = 14^\circ$ (рис. 2б).

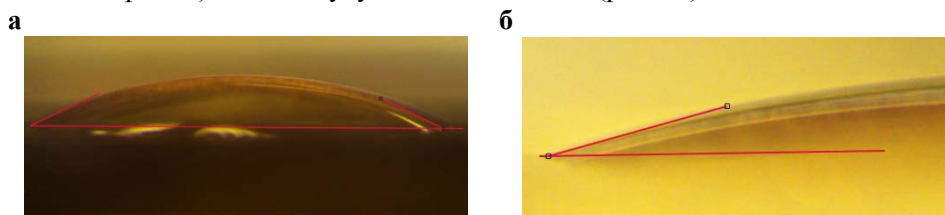


Рис. 2. Фотографии капли дистиллированной воды на поверхности стали: а-двухступенчатая очистка, б-трехступенчатая очистка.

Выводы

Установлено, что для достижения равномерного покрытия поверхности металла консервационным составом наилучшим способом предварительного обезжиривания поверхности является последовательное использование уайт-спирита и этилового спирта, что позволяет достичь минимальных значений краевого угла смачивания, а, следовательно, наибольшей плотности и равномерности покрытия масляной пленкой консервационного состава. Наиболее эффективной является трехступенчатая очистка поверхности: уайт-спиритом (однократно) и этиловым спиртом (двукратно).

Список литературы

1. С. Н. Наре, CORROSION CONTROL OF STEEL BY ORGANIC COATINGS 2011, p.971-981.
2. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. — М.: Химия, 1985. — С. 65. — 216 с.
3. Макарова Ю.С., Васильев Д.Д. Отработка режимов предварительной очистки подложек по критерию угла // Всероссийская научно-техническая конференция студентов. Студенческая научная весна 2015: Машиностроительные технологии – 2015. – с.1-6.
4. Гониометр ЛК-1. Инструкция по эксплуатации.

УДК 620.197.3

Бывшева О.С., Коновалов А.С., Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

ЗАЩИТА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ И КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ С ПОМОЩЬЮ ИНГИБИТОРОВ

Бывшева Ольга Сергеевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; olga.byvsheva.99@mail.ru

Коновалов Александр Сергеевич – бакалавр 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; aleksandr.konovalovt@yandex.ru

Жирухин Денис Александрович – специалист по учебно-методической работе 1 категории кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; d.npp-semm@yandex.ru

Капустин Юрий Иванович – доктор педагогических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9; vagramyan@muctr.ru

В статье рассмотрены экспериментальные результаты замедления атмосферной и кислотной коррозии оцинкованной стали с помощью ингибиторов. Комплексом электрохимических и коррозионных методов показано, что ИФХАН-154 и ИМИЗК-2 являются эффективными ингибиторами атмосферной и кислотной коррозии оцинкованной стали.

Ключевые слова: ингибиторы, оцинкованная сталь, коррозия

PROTECTION OF GALVANIZED STEEL FROM ATMOSPHERIC AND ACID CORROSION WITH INHIBITORS

Byvsheva O.S.¹, Konovalov A.S.¹, Zhirukhin D.A.¹, Kapustin Yu.I.¹, Vagramyan T.A.¹

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

The article discusses the experimental results of slowing down atmospheric and acid corrosion of galvanized steel using inhibitors. A complex of electrochemical and corrosion methods has shown that IFKHAN-154 and IMIZK-2 are effective inhibitors of atmospheric and acid corrosion of galvanized steel.

Key words: inhibitors, galvanized steel, corrosion

Введение

Слой цинка на поверхности стали обеспечивает прекрасную противокоррозионную защиту металла-подложки за счет достаточно большой толщины, сплошности, а также протекторного действия [1].

Сам по себе цинк покрытия способен окисляться с формированием на поверхности плотного слоя окислов, снижающих скорость его коррозии. Однако, загрязнение атмосферы и гидросферы приводит к тому, что срок эксплуатации оцинкованных изделий существенно снижается [2, 3]. Под воздействием агрессивных компонент среды на цинке может развиваться «белая» коррозия, которая ухудшает товарный вид изделий, а при длительном протекании ведет к повреждению металла подложки. Таким образом, повышение коррозионной стойкости цинкового покрытия – важнейшая научно-промышленная задача.

Замедление скорости разрушения цинковых покрытий достигается пассивацией поверхности. Наиболее известные пассиваторы цинка – соли хрома (VI). Они позволяют повысить коррозионную стойкость цинка и покрытий на его основе в 8-10 раз [4, 5]. Однако, современные экологические регламенты запрещают применение таких солей из-за очень высокой токсичности [6, 7].

Одним из активно развивающихся направлений временной защиты металлов от коррозии является так

называемая камерная обработка (КО) [8]. КО – разновидность парофазной ингибиторной защиты. Она сводится к кратковременной экспозиции металлоизделий в парах малолетучих при обычных условиях ингибиторов коррозии (камерных ингибиторов – КИН) в герметичном объеме при повышенной температуре. За время КО на поверхности металла формируется наноразмерные адсорбционные пленки, эффективно защищающие металл от коррозии.

Экспериментальная часть

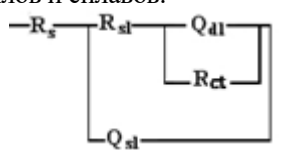
Для испытаний использовали образцы из стали Ст3 размером 50x30x1мм. Предварительно образцы зачищали на наждачных кругах с размером зерна P180-P1000, обезжировали и наносили цинковое покрытие при рабочей плотности тока 1,5 А/дм² в течение 20 минут. При этом получали гальваническое покрытие толщиной 12-15 мкм (Ц12) [9].

КО проводили при фиксированном времени 1 ч и различной температуре.

В вольтамперометрических опытах использовали потенциостат РС-рго (РФ) и прижимную трёхэлектродную ячейку. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока. Потенциалы (*E*) измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитывали в нормальную водородную шкалу. Опыты проводили в боратном буферном растворе с рН 7.36 и содержанием хлорида натрия 0.001 М. Электроды помещали в ячейку

с электролитом, выдерживали 5 мин и поляризовали в анодную область от установившегося потенциала (E_o) со скоростью развертки 0.2 мВ/с. Защитные свойства КИН оценивали по значениям потенциалу пробоя (E_{np}). За потенциал пробоя принимали потенциал, соответствующий плотности анодного тока (i) равной 4 мкА/см².

Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-pro и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Эксперименты проводили в ячейке, на электродах и при условиях, аналогичных использованным в поляризационных опытах. Диапазон изменения частот составлял 0.1 ÷ 100000 Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентные схемы, широко применяемую для различных металлов и сплавов:



Здесь R_s – сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки; R_{sl} – сопротивление поверхностных слоёв (оксидно-гидроксидных и адсорбционных); R_{ct} – поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; Q_{sl} – элемент постоянной фазы, характеризующий ёмкость поверхностных оксидных и/или адсорбционных слоёв; Q_{dl} – элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя. Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением (1):

$$ZQ = A^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (1),$$

где: A – фактор пропорциональности; j – мнимая единица; ω – комплексная частота, связанная с частотой переменного тока; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы Dummy Circuits Solver version 2.1. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Степень защиты стального электрода вычисляли по формуле (2):

$$Z = (R_{инг} - R_{фон})/R_{инг} \cdot 100\% \quad (2),$$

где $R_{фон}$ и $R_{инг}$ – общее сопротивление межфазного взаимодействия металл – электролит,

включающее R_{ct} и R_{sl} , после термообработки (ТО) электрода в отсутствие и в присутствии КИН, соответственно.

Ускоренные коррозионные испытания проводили в камере нейтрального соляного тумана. Цикл в камере длился 1 ч: 15 минут – распыление нейтрального 3% раствора NaCl, 45 мин – экспозиция образцов в соляном тумане. Осмотр образцов проводили в последние 5 минут цикла. Температура поддерживалась автоматически – 25°C.

Анодные кривые стали с покрытием Ц12 до и после КО представлены на рис. 1.

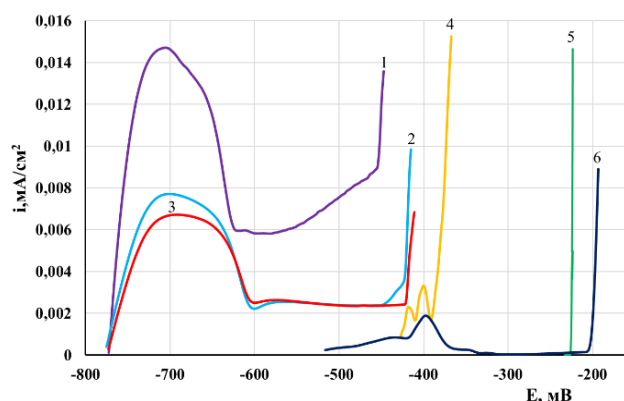


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали с покрытием Ц12 до – 1 и после термообработки без КИН– 2 (100°C), и в присутствии КИН: 40°C – 3, 60°C – 4, 80°C – 5, 100°C – 6.

Термообработка при 100°C без КИН приводит к двухкратному снижению i активного растворения. Это связано, по-видимому, с образованием поверхностного оксида в процессе нагревания образца. Потенциал пробоя при этом незначительно (на 36 мВ) облагораживался относительно необработанных образцов. Сходное действие оказывала камерная обработка в парах ИФХАН-154 при 40°C. Анодные кривые практически совпадали с кривыми, полученными на термообработанных без КИН образцах. Камерная обработка при более высоких температурах приводила к существенному облагораживанию E_o , E_{np} , а также полному подавлению активного растворения. Наибольшее облагораживание E_o наблюдали для пленок ИФХАН-154, сформированных в результате камерной обработки при 80°C, а наибольшие пассивную область и облагораживание E_{np} – в результате камерной обработки при 100°C (Таблица 1).

Таблица 1. Основные характеристики анодных поляризационных кривых Ц12 до и после термообработки без и в присутствии КИН

Условия КО	E_o , мВ	i , мкА/см ²	E_{np} , мВ	ΔE , мВ
Без обработки	-773	14,68	-455	
ТО при 100°C без КИН	-772	7,70	-419	36
ИФХАН-154 40°C	-773	6,698	-418	37
ИФХАН-154 60°C	-425		-393	62
ИФХАН-154 80°C	-231		-222	233
ИФХАН-154 100°C	-514		-206	249

Анализ диаграмм Найквиста (рис.2) позволяет оценить защитное действие поверхностных пленок на цинковых покрытиях.

Термообработка (ТО) при 100°C приводила к возрастанию радиуса годографа, при этом форма его фактически не менялась. После ТО при 100°C наблюдали незначительное возрастание R_{ct} , вероятно связанное с частичной блокировкой поверхности оксидом. Как и для образца без ТО величина Q_{dl} может быть интерпретирована как емкость двойного слоя. При этом величина электрохимически активной поверхности снижается примерно в 3 раза (Таблица 2).

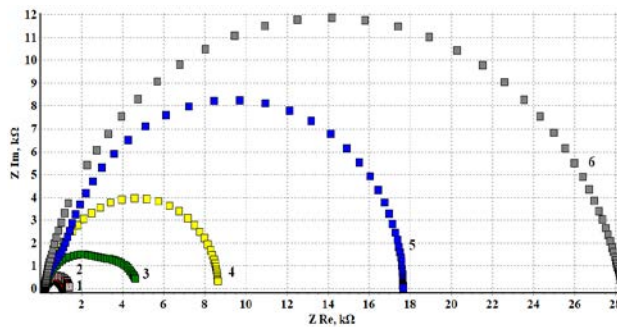


Рис. 2. Диаграммы Найквиста стали с покрытием Ц12 до – 1 и после ТО без ИФХАН-154 – 2 (при 100°C) и в его парах при 40°C – 3, 60°C – 4, 80°C – 5, 100°C – 6.

Таблица 2 Рассчитанные величины номиналов эквивалентных схем

Условия обработки	R_f КΩ	Q_{sl}	n_{sl}	R_{sl} КΩ	Q_{dl}	n_{dl}	R_{ct} КΩ	$Z, \%$	$S, \%$
Без обработки	0,2				$4,69 \cdot 10^{-5}$	0,87	0,87		2,84
ТО при 100°C без КИН	0,2				$1,49 \cdot 10^{-5}$	0,97	1,19	26,89	4,82
ИФХАН-154 40°C	0,2	$1,92 \cdot 10^{-5}$	0,91	3,42	$2,76 \cdot 10^{-4}$	1	1,08	80,67	3,76
ИФХАН-154 60°C	0,2	$5,10 \cdot 10^{-6}$	1	3,48	$6,45 \cdot 10^{-6}$	1	4,96	89,69	4,96
ИФХАН-154 80°C	0,2	$9,81 \cdot 10^{-7}$	1	2,8	$1,58 \cdot 10^{-7}$	1	14,65	95,01	4,54
ИФХАН-154 100°C	0,2	$2,41 \cdot 10^{-7}$	1	2,27	$6,08 \cdot 10^{-7}$	0,77	25,87	96,9	4,44

Камерная обработка в парах ИФХАН-154 приводит к большему увеличению радиуса годографа и несколько меняет его форму. При этом классическая схема Рэндлса перестает адекватно описывать систему. КО при 40°C приводила к увеличению площади электрохимически активной поверхности и некоторому падению, по сравнению с термообработанным фоном, поляризационного сопротивления. Это можно интерпретировать как результат разрушения поверхностного оксидного слоя парами КИН. Тем не менее, адсорбционная пленка ингибитора, сформированная за 1 час камерной обработки, обладала защитными свойствами, что подтверждалось появлением в эквивалентной схеме R_{sl} . Поверхностная пленка при этом неоднородна (о чем свидетельствует величина экспоненциального множителя n_{sl}), но препятствовала контакту электролита с поверхностью покрытия Ц12. Рост температуры КО вплоть до 100°C приводил к существенному возрастанию радиуса годографа. Пленки, сформированные при температуре 60°C и выше, уже были однородны (величина n_{sl} равна 1), при этом с ростом температуры происходило увеличение поляризационного сопротивления и снижение доли электрохимически активной поверхности цинка. Существенно что, начиная с температуры камерной обработки 60°C, основной вклад в коррозионную стойкость вносит поляризационное сопротивление. Действительно, сопротивление пленки несколько снижается, хотя ее толщина, судя по величинам Q_{sl} возрастает. Максимальная степень защита стали с покрытием Ц12 (96,9%) достигалась при температуре камерной обработки 100°C.

Результаты электрохимических испытаний подтверждались ускоренными коррозионными

испытаниями. На образцах стали с покрытием Ц12 первые белые точки появлялись уже к концу 1-го цикла (Таблица 3). Дальнейшая выдержка образцов в камере соляного тумана приводила к существенному увеличению количества очагов коррозии и их площади. Термообработка без КИН при температурах до 120°C не приводила к увеличению времени полной защиты или изменению характера коррозионных поражений и замедлению их распространения.

Таблица 3. Результаты ускоренных коррозионных испытаний в камере нейтрального соляного тумана.

Условия КО	Время (циклы) до появления первых коррозионных поражений на
Без обработки	1
ТО при 40°C без КИН	1
ТО при 60°C без КИН	1
ТО при 80°C без КИН	1
ТО при 100°C без КИН	1
ТО при 120°C без КИН	1
ИФХАН-154 40°C	2
ИФХАН-154 60°C	24
ИФХАН-154 80°C	96
ИФХАН-154 100°C	120
ИФХАН-154 120°C	96

Камерная обработка в парах ИФХАН-154 уже при 40°C повышала время полной защиты Ц12 в 2 раза. С возрастанием температуры КО, эффективность пленок КИН симбатно возрастала и достигала максимума при температурах 100°C. Дальнейшее увеличение температуры обработки до 120°C приводило к формированию на поверхности толстых

пленок ингибитора и некоторому снижению времени полной защиты. Коррозионные поражения после КО представляли собой отдельные точки, вероятно локализованные в дефектах пленки КИН. С увеличением температуры пассивации характер коррозии не менялся, но уже с 60°C существенно замедлялось распространение коррозии в процессе испытаний. Точечные поражения оставались таковыми в течение 72 циклов с момента возникновения.

Установлено, что адсорбционная пленка ИФХАН-154 после получасовой выдержки приводит к существенному росту плотности тока активного растворения цинка и разблагораживанию потенциала пробы. Скорее всего это связано с взаимодействием поверхностного оксида цинка и компонентов ИФХАН-154. Увеличение времени выдержки на

воздухе до 1 часа приводило к полному подавлению активного растворения и облагораживанию на 100 мВ бестокового потенциала E_0 . Это вероятно связано с взаимодействием пленки и цинка с образованием устойчивых химических связей. Дальнейшее возрастание времени выдержки приводит к увеличению пассивного участка на анодной кривой и облагораживанию E_{np} . Максимальный результат наблюдали через 24 ч выдержки на воздухе обработанных образцов.

Изучено коррозионное поведение оцинкованной стали в растворе соляной кислоты (Таблица 4). Установлено, что добавление в 0,1 М раствор соляной кислоты 5 г/л ингибитора ИМИЗК-2 на порядок снижает скорость коррозии оцинкованной стали. Замедление процесса растворения происходит сразу после добавления ингибитора (в течение 1 мин).

Таблица 4. Результаты гравиметрических измерений коррозии оцинкованной стали в 0,1 М HCl.

Раствор	Без добавок	5 г/л бихромат натрия	10 г/л бихромат натрия	1 г/л Толуидин	1 г/л Толуолсульфамид	5 г/л ИМИЗК-2	10 г/л ИМИЗК-2
Км, г/м ² ·ч	51,2	23,7	25,1	26,5	103,8	9,4	3,9

Анализ диаграмм Найквиста (рис.3) позволяет оценить защитное действие ингибитора ИМИЗК-2. Добавление в раствор соляной кислоты ингибитора приводило к возрастанию радиуса годографа, что свидетельствовало об уменьшении скорости коррозии в его присутствии.

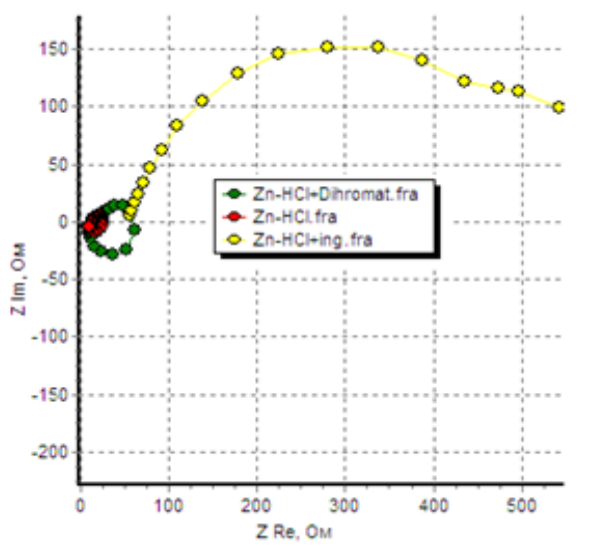


Рис. 2. Диаграммы Найквиста оцинкованной стали в 0,1 М растворе соляной кислоты с добавками 5 г/л бихромат натрия и 5 г/л ИМИЗК-2.

Заключение

Использование камерного ингибитора ИФХАН-154 показало эффективность временной защиты оцинкованной стали от коррозии. Адсорбционные

пленки ингибитора подавляют анодное растворение цинка за счет блокировки поверхности и с увеличением времени выдержки на воздухе после камерной обработки повышают свою эффективность (с увеличением времени выдержки с 0,5ч до 24 ч время полной защиты возрастает в 60 раз). В кислых растворах хорошо зарекомендовал себя ингибитор ИМИЗК-2, снижающей скорость коррозии в данных условиях более чем в 10 раз.

Список литературы

1. Окулов В.В., Цинкование, Техника и технология, Москва «Глобус», 2008, 248 с.
2. Коррозия. Справочник изд. под редакцией Шрайера Л.Л., Москва «Металлургия», 1981, 164 с.
3. Kreislova K., Knotkova D., The results of 45 years of atmospheric corrosion study in the Czech Republic, Materials, 2017, 10, no. 4, 394. doi: 10.3390/ma10040394.
4. Кудрявцев Н.Т., Никфорова А.А., Труды НИТО «Цинк и кадмий в технике защиты от коррозии», ГОСХИМИЗДАТ, 1941, 83 с.
5. Шармайтис Р.Р., Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева, Москва «Химия», 1988, 33, №3, 325 с.
6. Директива 2002/525/ЕС.
7. Федеральные санитарные правила, нормы и гигиенические нормативы. ГН 1.1.725-98.
8. Патент РФ 2 649 354 Способ защиты металлов от атмосферной коррозии. 10.03.2017.
9. ГОСТ 9.306 ЕСЗКС. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Обозначения.

УДК 621.357.7

Васильев А.С., Раннев А.Д., Калинкина А.А., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ РЕВЕРСА ТОКА НА МОРФОЛОГИЮ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Васильев Алексей Сергеевич – магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Раннев Алексей Дмитриевич – студент 4-го курса бакалавриата факультета цифровых технологий и химического инжиниринга;

Калинкина Анна Анатольевна – кандидат химических наук, ассистент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; akalinkina@muctr.ru

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние реверсных режимов электроосаждения с прямоугольными импульсами тока на морфологию, шероховатость и пластичность гальванических медных покрытий, полученных из сернокислого электролита в присутствии комплексной добавки. Показано, что реверсирование тока существенно изменяет морфологию поверхности и физико-механические свойства гальванических медных покрытий. Применение реверса тока с частотой 50 Гц позволяет существенно снизить шероховатость покрытия и улучшить его пластичность по сравнению с режимом постоянного тока.

Ключевые слова: металлизация сквозных отверстий, печатные платы, реверсирование тока, пластичность, шероховатость

EFFECT OF THE CURRENT REVERSAL ON THE MORPHOLOGY AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ELECTROPLATED COPPER COATINGS MADE OF SULFURIC ACID ELECTROLYTES

Vasilev A.S., Rannev A.D., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A.

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

The article discusses the effect of the reverse modes of electrodeposition by rectangular current pulses on the morphology, roughness and plasticity of galvanic copper coatings obtained from sulfuric acid electrolyte containing a complex additive.

It is shown that the reversal of the current significantly changes the surface morphology and physical and mechanical properties of electroplated copper coatings. The use of a reverse with a setting of 50 Hz makes it possible to reduce the roughness of the coating and improve its ductility with respect to the constant current mode.

Key words: metallization of through holes, printed circuit boards, current reversal, plasticity, roughness

Введение

Получение равномерных, гладких, мелкозернистых, и соответственно, пластичных гальванических медных покрытий сквозных отверстий печатных плат остается актуальной задачей с точки зрения обеспечения надежности электронных устройств. Пластичные медные покрытия позволяют избежать трещин и кольцевых разрывов металлизации в отверстиях при термомеханических нагрузках, в том числе в процессах пайки [1] и при дальнейшей эксплуатации электронных устройств [2]. Равномерность распределения меди на поверхности и внутри отверстий возможно обеспечить при помощи перемешивания электролита, в том числе возвратно-поступательного движения катода в плоскости, перпендикулярной плоскости анодов [3], и применения специальных добавок [4], а также реверсных режимов электроосаждения [5].

Однако включение добавок и продуктов их превращений в покрытия способствует увеличению внутренних напряжений в покрытии в процессе

электроосаждения меди. Главной причиной появления внутренних напряжений являются точечные дефекты: вакансии и межузельные атомы [6]. В свою очередь, с величиной внутренних напряжений коррелирует микротвердость и пластичность гальванических медных покрытий. Механизм влияния примесей на твердость состоит, видимо, в возникновении дополнительных дефектов решетки и снижении подвижности дислокаций [6]. Вместе с тем отмечено [5] существенное воздействие реверса тока в процессе электроосаждения на адсорбцию органических компонентов добавок и, соответственно, на структуру и физико-механические свойства получаемых покрытий.

В работе изучено влияние реверсных режимов электроосаждения с прямоугольными импульсами тока на морфологию, шероховатость и пластичность гальванических медных покрытий, полученных из сернокислого электролита в присутствии комплексной добавки.

Экспериментальная часть

Электроосаждение меди на поверхности титановой пластины проводили из электролита, содержащего 60 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 230 г/л H_2SO_4 , 0,12 г/л NaCl , 0,5 г/л $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 22 мг/л комплексной добавки на основе полиалкиленгликолей и гетероциклических азотсодержащих соединений с числом атомов углерода в цикле 5-6 совместно с блескообразующими добавками органических серосодержащих соединений (тиолы, дисульфиды, сульфоновые кислоты). Электроосаждение меди осуществляли с помощью потенциостата IPC – Pro MF (НПФ «Вольта», Россия). Температура раствора в процессе электролиза составляла $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Получение покрытий проводили при постоянном токе 1 A/дм^2 и в двух реверсных режимах при частотах ~ 50 и ~ 100 Гц. При частоте реверса тока ~ 50 Гц соотношение времени прямого и обратного импульсов $t_k:t_a$ составляло 20 мс:1 мс, с амплитудой $i_k=1$ и $i_a=3 \text{ A/дм}^2$ соответственно. В случае реверсного режима с частотой ~ 100 Гц отношение $t_k:t_a$ составляло 9 мс:1 мс при $i_k=1$ и $i_a=1,3 \text{ A/дм}^2$. Контроль характера и параметров импульсов тока проводили с помощью осциллографа С1-112М (ЗАО «ПрофКИП», РФ).

Морфологию поверхности электроосажденной меди изучали по микрофотографиям, полученным с помощью конфокального лазерного микроскопа LEXTOLS4100 (OlympusEuropaHoldingGmbH,

Германия), а также по профилограммам, записанным с использованием профилометра SJ-310 (Mitotoyo). Параметры шероховатости поверхности измеряли в соответствии с ГОСТ Р ИСО 4287-2014. Микротвёрдость медных покрытий по Виккерсу измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (АО «ЛОМО», РФ) по ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Величина нагрузки составляла 50 г. Испытания на растяжение проводили с помощью разрывной машины AGS-X (ShimadzuEuropaGmbH, Германия) при скорости нагружения $0,5 \text{ мм/мин}$. Пластичность образцов медной фольги длиной ~ 40 мм, толщиной $\sim 40 \text{ мкм}$ и шириной ~ 10 мм, снятой с поверхности титана, оценивали по величине относительного удлинения в соответствии с ГОСТ 9.317-2010. Для снятия внутренних напряжений проводили рекристаллизационный отжиг при 100°C в течение 1 ч.

В условиях постоянного тока получены визуально значительно более гладкие и блестящие медные покрытия, чем в реверсных режимах осаждения (рисунок 1).

Вместе с тем по данным измерения шероховатости величины R_a и R_z для всех режимов электроосаждения соответственно близки по величине и варьируются в пределах одного порядка (таблица 1).

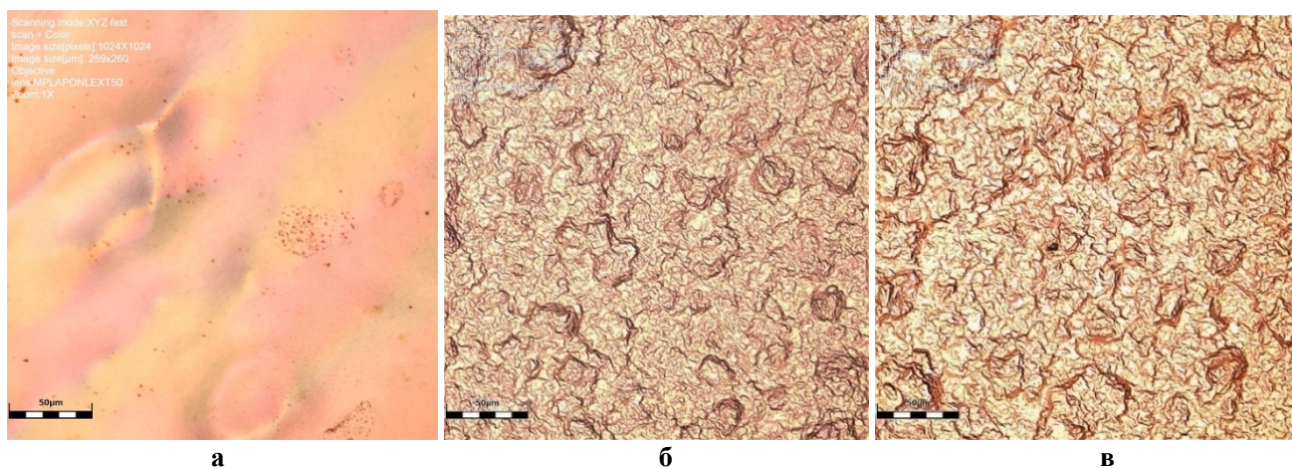


Рисунок 1. Микрофотографии гальванических медных покрытий в различных режимах электроосаждения: а – при постоянном токе; б – в реверсном режиме с частотой 50 Гц; в – в реверсном режиме с частотой 100 Гц. Размер микрофотографии 260x260 мкм

Таблица 1 Физико-механические свойства гальванических медных покрытий

№ образца	Режим осаждения, Гц	R_a , мкм	R_z , мкм	HV, ГПа	Отжиг	Относительное удлинение δ , %
1	Пост. ток	1,4	10,4	0,72	-	2,3
2		-	-	-	+	2,3
3	50	1,0	8,8	0,83	-	2,2
4		-	-	-	+	5,9
5	100	2,8	23,3	1,22	-	1,0
6		-	-	-	+	0,6

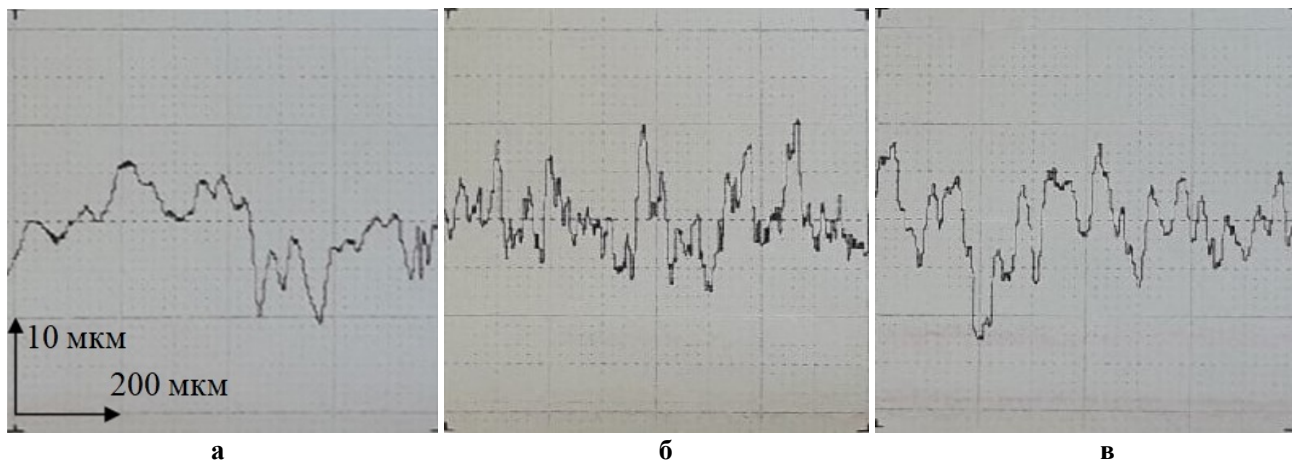


Рисунок 2. Фрагменты профилограмм длиной 800 мкм:

а – на образцах, полученных в условиях постоянного тока; б – в реверсном режиме с частотой 50 Гц; в – в реверсном режиме с частотой 100 Гц

Однако на профилограммах образцов покрытий хорошо заметны различия морфологии поверхности электроосажденной меди (рисунок 2). При реверсировании тока образуется дендритная поверхность с выраженной нерегулярной кристаллической шероховатостью: ширина неровностей составляет от ~5 до ~40 мкм (рисунок 2 б, в). При постоянном токе заметно возрастает шаг неровностей – до ~200 мкм, формируется пологий микрорельеф электродного осадка (рисунок 2а). В то же время высота неровностей при электроосаждении в условиях постоянного тока и при реверсном электролизе в пределах фрагментов профилограмм сопоставима по величине. Наименее шероховатые покрытия получены при реверсе тока с частотой ~50 Гц: параметры R_a и R_z составляют соответственно ~1 и ~9 мкм (таблица 1, образец 3). В реверсном режиме с частотой 100 Гц наибольшая высота неровности R_z возрастает ~в 2 раза: до 23,3 мкм, величина R_a ~в 3 раза.

В то же время полученные в этом режиме электроосаждения наиболее шероховатые образцы гальванических медных покрытий обладают наибольшей величиной микротвердости по Виккерсу до 1,2 ГПа и наименьшей пластичностью: до и после отжига относительное удлинение не превышает 1% (таблица 1, образцы 5 и 6). После проведения рекристаллизационного отжига значение относительного удлинения возрастает только в случае реверсного режима с частотой ~50 Гц: от ~2% до ~6% (таблица 1, образец 4).

На основании полученных данных можно предположить, что формирование гладких покрытий с пологим микропрофилем в условиях постоянного тока может быть связано с адсорбцией добавки на поверхности растущего осадка и ингибирующим действием на процесс электроосаждения меди. С другой стороны, низкая пластичность таких покрытий, составляющая не более 3%, в том числе и после проведения отжига – может быть обусловлена включением компонентов комплексной добавки и продуктов их превращения в электродный осадок. Электроосаждение в реверсных режимах

существенно изменяет физико-механические свойства медных покрытий, что свидетельствует в пользу предположения об изменении структуры осадка.

Заключение

Таким образом, реверсирование тока существенно изменяет морфологию поверхности и физико-механические свойства гальванических медных покрытий. Пластичность гальванических медных покрытий коррелирует с величинами шероховатости и микротвердости. Полученные при электроосаждении в реверсном режиме с частотой 100 Гц наиболее шероховатые образцы фольги обладают наибольшей величиной микротвердости и наименьшей пластичностью. Применение реверса тока с частотой 50 Гц позволяет заметно снизить шероховатость медного покрытия и существенно улучшить его пластичность по сравнению с режимом постоянного тока.

Список литературы

1. Медведев А.М. /Технология производства печатных плат// Москва: Техносфера, 2005. 360 с.
2. Медведев А.М. Исследование термостойкости соединений металл-композит в многослойных печатных платах//Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 4. С. 45-48.
3. Савельев М.И., Кругликов С.С., Ярлыков М.М., Браун Е.В., Электроосаждение меди в узких сквозных отверстиях // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 2. С. 298-300.
4. Broekmann P., Fluegel A., Emnet C., Arnold M., Roeger-Goepfert C., Wagner A., Hai N.T.M., Mayer D. Classification of suppressor additives based on synergistic and antagonistic ensemble effects // ElectrochimicaActa. 2011. 56. P. 4724-4734.
5. Huang B.-C., Yang C.-H., Lee C.-Y., Hu Y.L. Hsu C.-C., Ho C.-E. Effect of pulse-reverse plating of copper: thermal mechanical properties and microstructure relationship // Microelectronics reliability. 2019. V.96. 71-77.
6. Гамбург Ю.Д., Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов, Москва, Янус-К, 1997, 384 с.

УДК 666.76

Ворожко В.А., Жирухин Д.А., Капустин Ю.И.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ВАКУУМНО-ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Ворожко Виталий Алексеевич – магистр 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; deadmonkeychimera@gmail.com

Жирухин Денис Александрович – специалист по учебно-методической работе 1 категории кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Капустин Юрий Иванович – доктор педагогических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены экспериментальные результаты исследования по металлизации вакуумно-плотной керамики на основе нитрида алюминия с помощью проводящих паст, содержащих молибден и вольфрам.

Ключевые слова: металлизация вакуумно-плотной керамики, проводящие пасты, толстопленочная технология

STUDY OF METALLIZATION OF VACUUM-DENSE CERAMICS BASED ON ALUMINUM NITRIDE

Vorozhko V.A.¹, Zhirukhin D.A.¹, Kapustin Yu.I.¹

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

The article considered the experimental results of a study on the metallization of vacuum-dense ceramics based on aluminum nitride using conductive pastes containing molybdenum and tungsten.

Key words: metallization of vacuum-dense ceramics, conductive pastes, thick-film technology

Введение

В современной технике в связи с созданием электронных приборов, потребляющих большую мощность, важной задачей является отвод тепла. Эту проблему помогает решить использование таких высокотеплопроводных материалов как оксид бериллия BeO, карбид кремния SiC, нитрид алюминия AlN и нитрид бора BN. В последнее время в электронной промышленности наибольшее применение находит нитрид алюминия, благодаря своим уникальным физическим свойствам, а именно: близкая к металлам высокая теплопроводность (150–280 Вт/м·К), низкий коэффициент теплового расширения ($4\text{--}5\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$), высокое электрическое сопротивление и высокая механическая прочность, сопоставимая с алюмооксидной керамикой. При этом высокотеплопроводные изделия из нитрида алюминия могут быть получены простыми и производительными методами [1].

Керамика из нитрида алюминия, используемая в радио- и электронной технике, на последней стадии производства изделий подвергается металлизации, а также последующей пайке с металлоконструкциями [2]. Металлизацию керамики производят в целях создания токопроводящего слоя на части поверхности изделия, а также для получения прочного, в некоторых случаях вакуумплотного соединения керамики с металлом, то есть для создания металлокерамической конструкции. Выбор металла и технологии металлизации зависит от целевого назначения металлического покрытия, его формы и размеров, а также условий эксплуатации.

Взаимодействие между металлом и керамикой обусловлено процессами химической и физической адсорбции, механического сцепления и диффузии. При металлизации керамики на границе раздела металла и керамики возникает зачастую многослойная переходная зона, состоящая из продуктов химического взаимодействия.

Понятно, что физические свойства (электрические, тепловые и прочностные) металлизированной керамики будут определяться составом и структурой не только исходной керамики, но и переходных слоев, образующихся в процессе металлизации керамики и эксплуатации изделий под воздействием внешних факторов (среда, температура).

Основная проблема при металлизации высокотеплопроводной керамики из нитрида алюминия – добиться высокой адгезии и низкого теплового сопротивления на границе металл-керамика. Для решения этой проблемы большинство технологий металлизации предусматривает формирование между керамикой и основным слоем металла тонких промежуточных слоев (зон) переходных, редких и редкоземельных металлов и их оксидов. Толщина металлических покрытий колеблется от долей до нескольких десятков микрон и зависит от назначения покрытий. Металлизацию с толщиной покрытия до нескольких микрон называют тонкопленочной, а с большей толщиной – толстопленочной [2].

Экспериментальная часть

В данной работе в качестве метода металлизации использовался способ нанесения на поверхность алюмонитридной керамики слоя тугоплавкого порошка из Mo или W, с добавками из стекла, включающий SiO₂, BaCO₃, MgO, CaCO₃, HVO₃, MnCO₃, TiO₂, глинозем и последующее вжигание нанесённого слоя в восстановительной среде. Для улучшения смачивания металлизированного слоя припоем на него наносился слой никеля или меди. Основными компонентами в составе металлизированного покрытия являются тугоплавкие металлы – молибден или вольфрам. Они вводятся в мелкодисперсном состоянии в виде порошков. Назначение добавок - в процессе вжигания металлизированного покрытия – достичь прочного соединения основного компонента покрытия (Mo, W) с керамикой, чтобы в процессе пайки были получены вакуумно-плотные, механически прочные спаи керамики с металлами.

Последовательность проведенных технологических операций процесса получения алюмонитридной керамики и её металлизации схематично представлена на рис. 1.



Рис. 1. Схема изготовления керамики.

Приготовление брикетов шихты стекла производилось с помощью прессования на гидравлическом прессе мощностью 3т в течение 3 часов, а спекание – в силитовой печи на воздухе при

температуре 1100±50°С. Брикетты шихты стекла имели белый цвет с однородно распределёнными серыми включениями (рис.2).



Рис.2.Брикетты шихты стекла в молибденовых лодочках

Пасту для металлизации керамики готовили смешиванием порошков стекла и Mo (W) с органическими связующими, после чего проводили процесс её вакуумирования [3]. В работе использовался метод шелкографии (сеткографии) для нанесения пасты на керамическую подложку Рисунок формировался на тонком эластичном сеткотрафарете (сетка из нержавеющей стали на алюминиевой рамке), одновременно служащим носителем металлизационной пасты, через который эта паста в необходимом количестве продавливалась резиновым ракелем на керамическую заготовку. Затем проводилась сушка и вжигание металлизированного покрытия в керамику при температуре 1300°С в смеси газов азота и водорода. На металлизированную таким образом поверхность керамики наносилось гальваническое покрытие толщиной 3-12 мкм из никеля или меди.

Образцы, изготовленные по вышеописанной технологии, должны соответствовать требованиям ГОСТа РВ 5901-004-2010 (Таблица 1).

Таблица 1

Требования к металлокерамическим подложкам

Адгезия (кг / мм ²)	Кол-во изгибов выводов	Скорость натекания при обдуве He (Па·м ³ /с)
1	3	1·10 ⁻⁶

Использовались различные марки стекла и паст: ПБВ-22А, ВПБВ-22А, ВПСТМ 2, ВПСТМ 2-А, СТ-1. Установлено, что изменение соотношения в пасте молибдена (вольфрама) к стеклу влияет на основные эксплуатационные параметры, предъявляемые к данным изделиям (Таблицы 2 и 3).

Из представленных данных следует, что, при сравнимой толщине металлизированного слоя, образцы с соотношением молибден-стекло 65/35 и 85/15 не соответствуют требованиям ГОСТа по величинам вакуумной плотности и адгезии, а образец с соотношением 80/20 – по адгезии. Лишь образец с соотношением 75/35 удовлетворяет необходимым условиям.

Таблица 2. Результаты тестов пасты на основе ПБВ-22А

Соотношение Мо/стекло масс.доля, %	Адгезия (кг / мм ²)	Изгибы	Скорость натекания обдуве (Па·м ³ /с)	при He	Толщина слоя первого слоя металлизации (мкм)	Удельное сопротивление второго слоя металлизации (10 ⁻⁶ Ом·см)
65/35	0,7	2	3,0·10 ⁻⁵		15	8,6
70/30	1,5	10	4,5·10 ⁻⁷		17	8,7
75/35	1,6	8	4,3·10 ⁻⁷		16	8,6
80/20	0,8	8	2,5·10 ⁻⁶		20	8,7
85/15	0,5	7	2,3·10 ⁻⁵		18	8,6

Таблица 3. Результаты тестов

Паста	Соотношение W/стекло масс.доля, %	Адгезия (кг/мм ²)	Изгибы	Скорость натекания при обдуве He (Па·м ³ /с)	Толщина первого слоя металлизации (мкм)	Удельное сопротивление второго слоя металлизации (10 ⁻⁶ Ом·см)
ВПСТМ 2	80/20	2,0	4	4,4·10 ⁻⁷	16	1,6
ВПСТМ 2	70/30	0,1	1	2,0·10 ⁻⁶	18	1,7
ВПСТМ 2-А	80/20	4,0	7	4,3·10 ⁻⁷	17	1,7
ВПСТМ 2-А	70/30	5,0	5	4,6·10 ⁻⁷	20	1,6
ВПБВ-22А	80/20	3,0	4	3,5·10 ⁻⁷	18	1,6
ВПБВ-22А	70/30	4,0	5	3,6·10 ⁻⁷	23	1,7

В случае использования паст, содержащих вольфрам, наилучший результат демонстрируют пасты ВПСТМ 2-А с соотношением 80/20 и 70/30, в то время как паста ВПСТМ 2 с соотношением 70/30 не соответствуют требованиям ГОСТа по величине адгезии и количеству изгибов.

Заключение

Примененная в данной работе толсто пленочная технологии металлизации керамики из нитрида алюминия позволяет использовать ее для создания различных изделий электронной техники: корпуса БИС, транзисторы, теплонагруженные многокристалльные модули, светоизлучающие и СВЧ-приборы, коммутационные платы и т.д..

Список литературы

1. Непочатов Ю., Земницкая А., Муль П. Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники // Современная электроника. 2011. № 9. С. 14–16
2. Беляков А.В., Кузнецова И.Г., Куфтырев Р.Ю., Пилавова Л.В., Серегин В.С. Металлизация керамики из нитрида алюминия (обзор) // Стекло и керамика. 2012. № 8. С. 26–30.
3. Патент РФ №. 2528815С1, 19.02.2013. Металлизационная паста и способ металлизации алюмонитридной керамики.

УДК 336.711.65

Дьяконова А.Н., Колчева Д.О., Невмятуллина Х.А., Кутина О.И.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В УСЛОВИЯХ ТРЕБОВАНИЙ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА

Дьяконова Айталина Назаровна, студент 3-го курса кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, aitalinadyakonova@gmail.com.

Колчева Дарья Олеговна, магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, kolchad@mail.ru.

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – к. т. н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», 125047, Москва, Россия, Миусская площадь, дом 9.

Кутина Ольга Иосифовна, д. т. н., доцент, ведущий научный сотрудник отдела технического регулирования и стандартизации ФГБНУ «ВНИРО», 107140, Москва, Россия, Верхняя Красносельская, дом 17, kutina08@mail.ru.

В работе рассмотрены актуальные вопросы развития рынка пищевой рыбной продукции в России в условиях требований Технических регламентов таможенного союза стран Евразийского экономического союза, целью которых является обеспечение продовольственной безопасности. Перечислены и охарактеризованы документы, регламентирующие качество продовольственного сырья и пищевых продуктов Российской Федерации. Показана роль введенного в 2016 г. в рыбной отрасли технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности рыбы и рыбной продукции» ТР ЕАЭС 040/2016. Отмечены новшества для потребителей рыбы, вносимые техническим регламентом. Обозначены задачи рыбного бизнеса на соответствие регламенту.

Ключевые слова: технические регламенты, таможенный союз, продовольственная безопасность, качественная рыбная продукция.

ENSURING OF FOOD SAFETY IN THE RUSSIAN FEDERATION UNDER THE CONDITIONS OF THE TECHNICAL REGULATIONS OF THE CUSTOMS UNION

Dyakonova A.N.¹, Kolcheva D.O.¹, Kutina O.I.², Nevmyatullina Kh.A.¹

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

² Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography, Moscow, Russia

The paper discusses current issues of the development of the market for fish food products in Russia under the requirements of the Technical Regulations of the Customs Union of the EAEU countries, the purpose of which is to ensure food safety. The documents governing the quality of food raw materials and food products of the Russian Federation are listed and characterized. The role of the technical regulation of the Eurasian Economic Union “On the safety of fish and fish products” introduced by the EAEU TR 040/2016, introduced in 2016, is shown. The innovations for fish consumers introduced by the technical regulation are noted. The tasks of the fishing business for compliance with the regulation are outlined.

Keywords: technical regulations, Customs Union, food safety, quality fish products, labeling

Введение

Система технического регулирования, формируемая в рамках Евразийского Экономического союза, играет важную роль в развитии пищевой, в том числе и рыбной промышленности в современных условиях.

Решением комиссии таможенного союза (ТС) от 28 мая 2010 года № 299, созданного 19 декабря 2009 года в Алма-Ате (Казахстан), введены в действие Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) [1]. Первый этап работы ТС начался 1 января 2010

года, когда был введен единый таможенный тариф [2]. Затем с целью надзора и контроля за безопасностью продукции в соответствии со статьей 13 Соглашения о единых принципах и правилах технического регулирования в Республике Беларусь, Республике Казахстан и Российской Федерации от 18 ноября 2010 года Комиссия Таможенного союза приняла технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» ТР ТС 021/2011 [3].

Целью принятия технического регламента является, в первую очередь, защита жизни и здоровья человека, защита окружающей среды, а также

предупреждение действий, вводящих в заблуждение приобретателей и потребителей.

Принятие ТР ЕАЭС 040/2016

С 1 сентября 2017 года вступил в силу Технический регламент Евразийского экономического Союза «О безопасности рыбы и рыбной продукции» ТР ЕАЭС 040/2016 [4].

Настоящий технический регламент устанавливает обязательные для применения и исполнения на территории Евразийского экономического союза (далее - Союз) требования безопасности пищевой рыбной продукции, выпускаемой в обращение на территории Союза, и связанные с ними требования к процессам производства, хранения, перевозки, реализации и утилизации, а также требования к маркировке и упаковке пищевой рыбной продукции для обеспечения ее свободного перемещения.

Принятый в рыбохозяйственной отрасли Российской Федерации технический регламент «О безопасности рыбы и рыбной продукции» ТР ЕАЭС 040/2016 внес определенные новшества для производителей и потребителей рыбы в сравнении с действующими в Российской Федерации законодательными документами: законом «О качестве и безопасности пищевых продуктов» [5], законом «О защите прав потребителей» [6].

Принятие ТР ЕАЭС 040/2016 стало в рыбохозяйственной отрасли важным событием. Этот регламент расширяет возможности обращения отечественной рыбной продукции на рынке Евразийского экономического союза (ЕАЭС). Теперь производитель для выпуска продукции может выбрать любой из входящих в перечень к регламенту стандартов: межгосударственный или национальный любого государства ЕАЭС. При подтверждении соответствия требованиям данного технического регламента продукция может без каких-либо дополнительных процедур свободно реализовываться на территории Армении, Белоруссии, Казахстана, Киргизии и России. На сегодняшний день только около 15% национальных и межгосударственных стандартов на сырье, готовую продукцию, консервы, пресервы, методы анализа и идентификацию соответствуют требованиям ТР ТС 040/2016.

Для эффективной работы предприятий по ТР ЕАЭС 040/2016 необходимо пересмотреть и разработать более 200 стандартов на пищевую рыбную продукцию [7].

Маркировка рыбной продукции

Сегодня особое внимание уделяется маркировке. Требования к маркировке рыбной продукции в Евразийском экономическом союзе установлены в техническом регламенте ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки» [8], ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки» [9], ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции». Пищевая рыбная продукция может выпускаться в обращение на рынке только при соответствии ее маркировки всем требованиям технического регламента. Одна из главных целей

техрегламента предупреждение действий, вводящих в заблуждение потребителей пищевой рыбной продукции относительно ее назначения и безопасности. При неправильной маркировке возникают проблемы с ее идентификацией и оценкой соответствия, в том числе и по показателям безопасности. Такая продукция согласно п. 12 техрегламента подлежит изъятию из обращения.

В разделе IX техрегламента ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» установлено, что при маркировке пищевой рыбной продукции должны соблюдаться не только требования ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки» (а именно: информация о составе продукции; наименование и место нахождения изготовителя; дата производства пищевой рыбной продукции; срок годности пищевой рыбной продукции (кроме живой рыбы и живых водных беспозвоночных); условия хранения пищевой рыбной продукции; показатели пищевой ценности; единый знак обращения продукции на рынке Союза), но и учитываться специфические особенности маркировки пищевой рыбной продукции. В частности, уточнены особенности маркировки, имитированной пищевой рыбной продукции; переработанной продукции, где должна указываться принадлежность к району добычи, извлечения (вылова) или к объектам аквакультур; информация о замораживании (охлаждении); массовая доля глазури для мороженой продукции. Заслуживают внимания особенности маркировки пищевой продукции прикорма на растительно-рыбной, рыбной, рыборастворительной основе для питания детей раннего возраста, где конкретизируются рекомендуемые сроки введения продукции, классификация рыбных консервов.

Производство и развитие рыбной отрасли в России

На практике мы сталкиваемся с тем, что современное производство рыбной отрасли имеет ряд особенностей.

Введенное в августе 2014 г. продовольственное эмбарго против ряда западных стран внесло свои коррективы в развитие рыбной отрасли в России. На внутреннем рынке рыбной продукции, в частности консервов образовалась ниша для отечественного производства. Рост добычи (вылова) водных биоресурсов обусловлен также и в связи с присоединением в 2014 году к Российской Федерации Республики Крым и города федерального значения Севастополь. В результате, даже в случае отмены санкций, российские предприятия будут чувствовать себя комфортно. В 2018 году наблюдался рост вылова водных биоресурсов на 6,7% к уровню 2014 года. Объемы производства рыбы и продуктов её переработки в 2018 году выросли на 9,2%. Дальнейшее развитие отечественного рыбного комплекса связано с активным насыщением внутреннего рынка качественными рыбными продуктами отечественного производства, в том числе за счет внедрения новых технологий.

Сегодня же рыбный рынок отличается снижением качества. К тому существует ряд объективных причин. Эмбарго на ввоз импортной рыбы, доля которой в производстве рыбной продукции существенна, привело к удорожанию качественного сырья. Доля импорта по океаническим видам рыб в Российской Федерации примерно 90%. Логистика поставок подорожала на 30%, т.к. внутренний рынок Российской Федерации получает сырье из Чили, Аргентины и опосредовано через страны СНГ из Исландии и Норвегии. Люди должны ощущать господдержку отрасли в виде расширения ассортимента рыбной продукции, а одной из причин того, что жители европейской части России не имеют возможности покупать рыбу, является то, что улов не довозят рефрижераторы. Рыба, добытая в бассейнах Дальнего Востока, Камчатки и Сахалина, идет в основном на экспорт.

Океаническая рыба становится элитным сырьем.

Производители ради выпуска продукции с доступной ценой либо экономят на сырье, либо применяют технологии, удешевляющие конечный продукт. На примере рыбных консервов это:

- нарушение массовой доли составных частей, увеличение доли соуса, гарнира за счет экономии рыбы, несмотря на то, что соотношение составных частей;
- в консервах регламентируется;
- нарушение процесса укладки рыбы с целью экономии сырья;
- применение низкооплачиваемого труда, а следовательно, недостаток квалифицированного персонала;
- отсутствие обратной связи с потребителем.

Хранение, перевозка и утилизация рыбной продукции

В связи с тем, что рыбная продукция имеет маленький срок годности и при неправильном хранении, перевозке, реализации и утилизации большая вероятность того, что продукция может быть испорчена. Это может привести за собой ряд проблем. Для того, чтобы не совершать их существуют требования к процессам хранения, перевозки, реализации и утилизации пищевой рыбной продукции. Процессы хранения, перевозки, реализации и утилизации пищевой рыбной продукции должны соответствовать требованиям настоящего технического регламента и требованиям технического регламента Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (ТР ТС 021/2011)

Согласно этим требованиям, Материалы, контактирующие с пищевой рыбной продукцией в процессе ее хранения, перевозки и реализации, должны соответствовать требованиям безопасности материалов, контактирующих с пищевой продукцией. В процессе хранения, перевозки и реализации пищевой рыбной продукции не допускается размораживание замороженной пищевой рыбной продукции. А живая рыба и живые водные беспозвоночные должны содержаться в условиях, обеспечивающих их жизнедеятельность, без

ограничения срока годности. Емкости, предназначенные для их содержания, должны быть произведены из материалов, не изменяющих качество воды.

В холодильных камерах пищевая рыбная продукция размещается в штабелях на стеллажах или поддонах. Соответственно, холодильные камеры для хранения пищевой рыбной продукции оборудуются термометрами и (или) средствами автоматического контроля температуры воздуха в камере, а также средствами для записи температуры. Повышение температуры воздуха в холодильных камерах во время загрузки или выгрузки пищевой рыбной продукции допускается не более чем на 5°C, колебания температуры воздуха в процессе хранения, перевозки и реализации пищевой рыбной продукции не должны превышать 2°C.

В процессе хранения, пищевая рыбная продукция группируется по видам, назначению (реализация или переработка (обработка)) и термическому состоянию (охлажденная, замороженная, замороженная).

Также не допускается хранение охлажденной, замороженной и замороженной пищевой рыбной продукции в неохлаждаемых помещениях до погрузки в транспортное средство и (или) контейнер. Предназначенные для перевозки пищевой рыбной продукции транспортные средства и контейнеры оборудуются средствами, позволяющими соблюдать и регистрировать установленный температурный режим. Не допускается перевозка пищевой рыбной продукции навалом без использования транспортной и (или) потребительской упаковки.

Также обязательно должны соблюдаться санитарно-эпидемиологические условия: грузовые отделения транспортных средств и контейнеры должны подвергаться регулярной мойке и дезинфекции с периодичностью, необходимой для того, чтобы грузовые отделения транспортных средств и контейнеры не могли являться источниками контаминации (загрязнения) продукции. Внутренние поверхности транспортного средства должны быть гладкими, легко поддающимися мойке и дезинфекции.

Заключение

Существенная разница в сроках годности одинакового ассортимента продукции российского и зарубежного производства является серьезной проблемой для отрасли. Рыба, поступающая по импорту, в соответствии с документами зарубежных изготовителей хранится в разы дольше, чем такая же, произведенная в Российской Федерации, что негативно сказывается на конкурентоспособности этой продукции. В Российской Федерации сроки годности основной массы продукции не пересматривались в течение десятилетий. Но для внесения новых сроков годности в стандарты необходимо проведение исследований, что затратно и требует много времени. Только конструктивная совместная работа бизнес-сообщества и науки позволит решить эту проблему [10].

Вступивший в силу с 1 сентября 2019 года после завершения переходного периода принятый

Евросоюзом технический регламент ТР ТС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» позволяет решить многие проблемы в рыбохозяйственной отрасли при его правильном прочтении и исполнении. Также, стоит отметить, что с каждым годом внедрение цифровых технологий в рыбной отрасли приобретает обороты. Цифровизация рыбной отрасли - неотъемлемый элемент современной и конкурентоспособной отрасли. Применение цифровых технологий повышает прозрачность и понятность регулирования, а также оперативность обработки данных и оперативность принятия решений, что очень важно и актуально в динамично меняющихся условиях работы рыбопромышленников.

На современном этапе, главной задачей является предоставление рыбацкому сообществу бизнес-решений, которые помогут заниматься торговлей, обмениваться информацией, тем самым повышая конкурентоспособность на внутреннем и внешнем рынках.

Так, в обновленных правилах рыболовства для Дальнего Востока появилась норма, позволяющая рыбакам подавать данные о вылове в форме электронного документа с цифровой подписью. В дальнейшем планируется закрепить и регламентировать повсеместное использование ЭПЖ с помощью федерального закона.

В настоящее время, Федеральное агентство по рыболовству создает информационную систему «Рыбоохрана», которая позволит автоматизировать получение сведений о контрольно-надзорной деятельности и обеспечить межведомственное электронное взаимодействие в рамках «Электронного правительства». «Рыбоохрана» будет содержать данные о расследовании административных правонарушений и составленных протоколах, о рыбоохранных рейдах, а также о планах и результатах проверок предприятий.

Правильное применение ТР ЕАЭС 040/2016 «О безопасности рыбы и рыбной продукции» в совокупности с цифровыми технологиями поможет выйти Российской Федерации на новый уровень.

Список литературы

1. Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к продукции (товарам), подлежащей санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю) (с изменениями на 21 мая 2019 года). Утверждено Решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года N 299
2. Единый таможенный тариф евразийского экономического союза. Решение Совета Евразийской экономической комиссии от 16.07.2012 N 54 (ред. от 19.12.2019) "Об утверждении единой Товарной номенклатуры внешнеэкономической деятельности Евразийского экономического союза и Единого таможенного тарифа Евразийского экономического союза."
3. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (с изменениями на 8 августа 2019 года). Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 декабря 2011 года N 800.
4. ТР ЕАЭС 040/2016. «О безопасности рыбы и рыбной продукции». Утвержден Решением Совета Евразийской экономической комиссии № 162.- 18.10.2016.- 138 с.
5. Федеральный закон "О качестве и безопасности пищевых продуктов" от 02.01.2000 N 29-ФЗ (последняя редакция) Принят Государственной Думой 1 декабря 1999 года.
6. Закон РФ "О защите прав потребителей" от 07.02.1992 N 2300-1 (ред. от 18.07.2019)
7. Игонина И.Н., Харенко Е.Н. Стандартизация в рыбной отрасли.-М.: Контроль качества продукции №06/2018-с.22-24
8. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 022/2011 «Пищевая продукция в части ее маркировки». Утвержден Решением комиссии Таможенного союза 09.12.2011г. №881.
9. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки». Утвержден Решением комиссии Таможенного союза 16.08. 2011 г. № 769.
10. Колончин К.В., Харенко Е.Н., Игонина И.Н. Предполагаемые риски и новые возможности для производителей рыбной продукции. –М.: Контроль качества продукции №06/2018 –с.6-9.

УДК 621.794

Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АКТИВИРУЮЩЕГО РАСТВОРА НА СТРУКТУРУ ТИТАНОВОГО ЭЛЕКТРОДА

Жирухин Денис Александрович – специалист по учебно-методической работе 1 категории кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; d.npp-semm@yandex.ru

Капустин Юрий Иванович – доктор педагогических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Мнусская площадь, дом 9; vagramyan@muctr.ru

В статье рассмотрены экспериментальные результаты исследования поверхности титановых электродов марки VT1-0 в зависимости от вида ее активации. Комплексом электрохимических и физико-химических методов анализа показано, что обработка поверхности титана в растворе РДА-АТ способствует образованию тонких, компактных, модифицированных пленок оксидов, благоприятствующих нанесению адгезионных металлических покрытий.

Ключевые слова: титан, активация поверхности, импеданс.

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE ACTIVATING SOLUTION ON THE STRUCTURE OF THE TITANIUM ELECTRODE

Zhiruhin D.A.¹, Kapustin Yu.I.¹, Vagramyan T.A.¹

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

The article considers the experimental results of studying the surface of VT1-0 titanium electrodes, depending on the type of surface activation. It is shown by the Complex of electrochemical and surface analysis methods that the treatment of titanium in a solution of RDA-AT promotes the formation of thin, compact modified oxide films on its surface.

Key words: titanium, surface activation, impedance.

Введение

Высокая коррозионная устойчивость металлического титана, является, во многом, следствием образования на его поверхности плотной пленки, состоящей из оксидов титана в различных степенях окисления. Плотные слои оксида, граничащие с поверхностью самого металлического титана, состоят из TiO, в переходной области из Ti₂O₃ и оксидов переменного состава группы TiO_(2-x), где 0,01 < x < 0,5, а в верхних слоях – преимущественно из диоксида титана TiO₂ [1]. Основной трудностью, связанной с химической обработкой поверхности, является растворение слоя этих оксидов и дальнейшее заполнение ее переходным слоем, который способствует сохранению химической активности титана и предотвращает его коррозию. Титан является активным металлом ($E^0 = -1,63$ В), что определяет высокую скорость его окисления и интенсивный рост оксидной пленки.

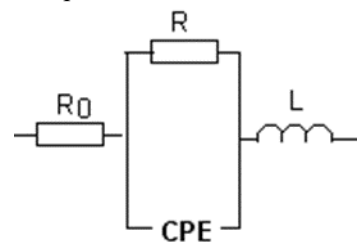
Растворы, в которых происходит активация поверхности титана, являются в основном кислотными и содержат в своем составе серную, азотную и плавиковую кислоты. Применение серной кислоты обосновано тем, что в при взаимодействии металлического титана с ее растворами на поверхности металла формируется плотная пленка гидридов титана, общей формулой TiH₂, а плавиковая кислота эффективно растворяет и связывает в комплексы ионы Ti³⁺, Ti⁴⁺. Однако, в процессе активации в этих растворах может происходить наводороживание титана, вследствие чего ухудшаются его механические свойства [2].

Исследования в данной работе посвящены изучению химических и электрохимических процессов в оксидной пленке на поверхности титана при обработке в растворе серной кислоты и в модифицированном растворе органической кислоты.

Экспериментальная часть

Для испытаний использовали образцы из титана марки VT1-0 размером 5x5 мм. Предварительно образцы зачищали на наждачных кругах с размером зерна P180-P1000 и полировали до зеркального блеска, обезжиривали и проводили активацию в растворах серной кислоты и растворе модифицированной органической кислоты (РДА-АТ).

Для получения спектров электрохимического импеданса (СЭИ) использовали потенциостат IPC-pro и анализатор частотного отклика FRA (РФ). Диапазон изменения частот составлял 0.1 ÷ 100000 Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентные схемы, широко применяемую для различных металлов и сплавов:



Здесь R₀ - сопротивление объёмного электролита между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит

от проводимости среды и геометрии ячейки; R – поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса; CPE – элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя. Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением (1):

$$Z_{CPE} = T(j\omega)^{-n} \quad (1),$$

где: T – фактор пропорциональности; j – мнимая единица; ω – комплексная частота, связанная с частотой переменного тока; n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы Dummy Circuits Solver version 2.1. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

Ёмкость двойного электрического слоя рассчитывали по формулам (2):

$$C = (TR^{1-n})^{1/n} \quad (2),$$

где R – поляризационное сопротивление.

В качестве фонового раствора для измерения импеданса применялся 0,1 М раствор Na_2SO_4

Исследование состава и структуры поверхности производили методом рентгено фотоэмиссионной спектроскопии (РФЭС) на приборе OMICRON ESCA+.

Строение поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO SUPRA 50VPM.

Фотографии поверхности титановых образцов активированных в различных растворах представлены на рис. 1 и 2.

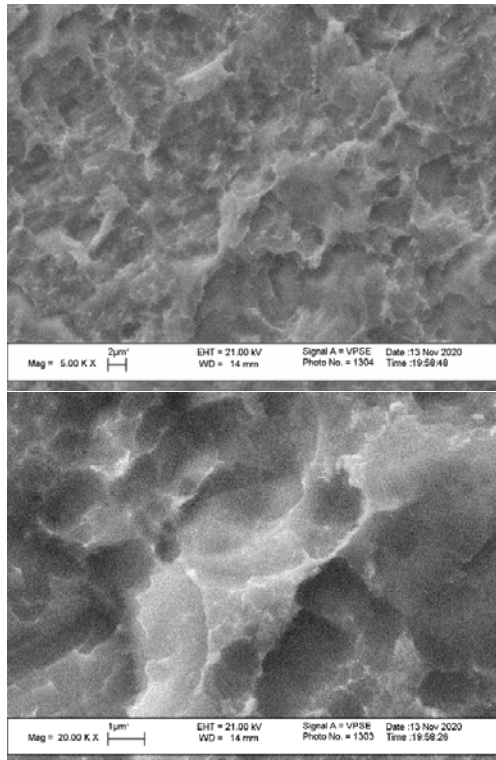


Рис. 1. СЭМ активированного титанового электрода в растворе серной кислоты (540 г/л) при увеличении в 5000 и 20000 раз.

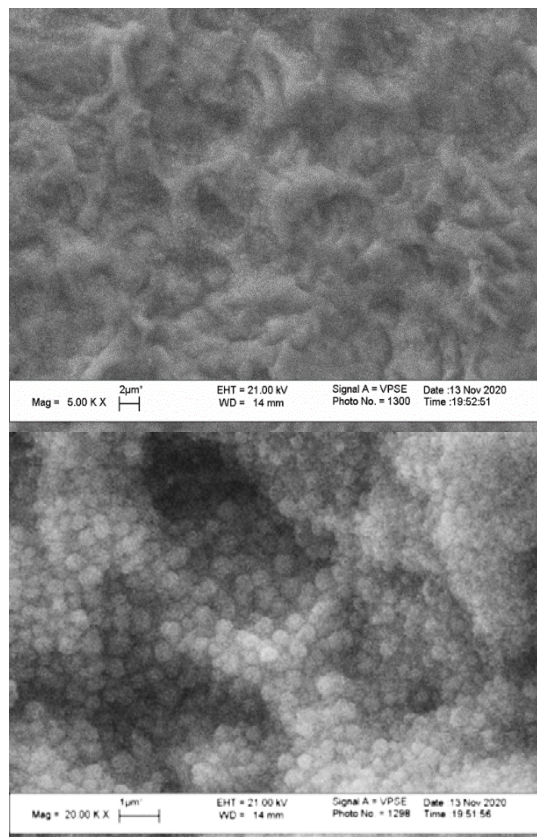


Рис. 2. СЭМ активированного титанового электрода в растворе модифицированной органической кислоты при увеличении в 5000 и 20000 раз.

Видно, что после обработки в растворе серной кислоты наблюдается сильное развитие поверхности титана и неоднородная структура формирующихся оксидных пленок, которая может влиять на их сопротивление. Поверхность титана, активированная в растворе органической кислоты, существенно отличается по своей морфологии.

Анализ диаграмм Найквиста (рис.3) позволяет оценить изменения структуры поверхностных оксидных пленок и их свойства.

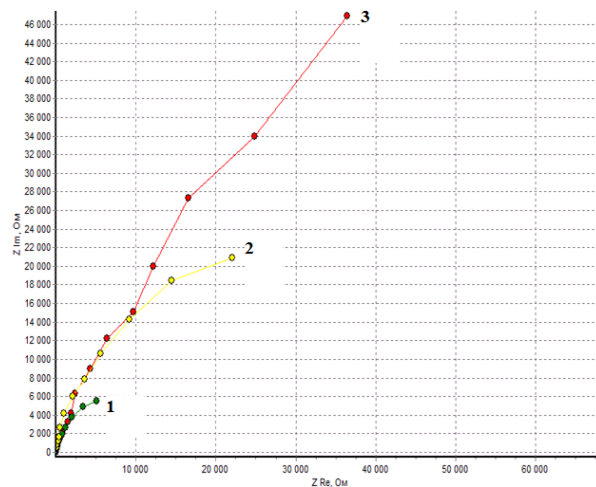


Рис. 3. Диаграммы Найквиста активированного титанового электрода до – 1 и после обработки в растворе РДА-АТ-154 – 2 (при 25°С) и в растворе серной кислоты (540 г/л) при 60°С – 3.

Расчетные значения поляризационного сопротивления и емкости двойного электрического слоя приведены в таблице 1:

Таблица 1. Основные характеристики титанового электрода, полученные методом импедансной спектроскопии

Образец	Емкость, $\mu\text{кФ/см}^2$	Сопротивление, Ом
Титан полированный без обработки	25	200000
Титан полированный после обработки раствором серной кислоты 540 г/л	121	14000
Титан полированный после обработки в разработанном растворе	29	52000

Из представленных данных видно, что наибольшей емкостью двойного электрического слоя обладает образец, обработанный в растворе серной кислоты, при этом поверхностные пленки имеют наименьшее поляризационное сопротивление, что коррелирует с результатами, полученными методом СЭМ (рис 1, 2).

Для количественной оценки состава поверхностных слоев, формирующихся в результате активирования в растворе органической кислоты был проведен РФЭС анализ (рис 4.).

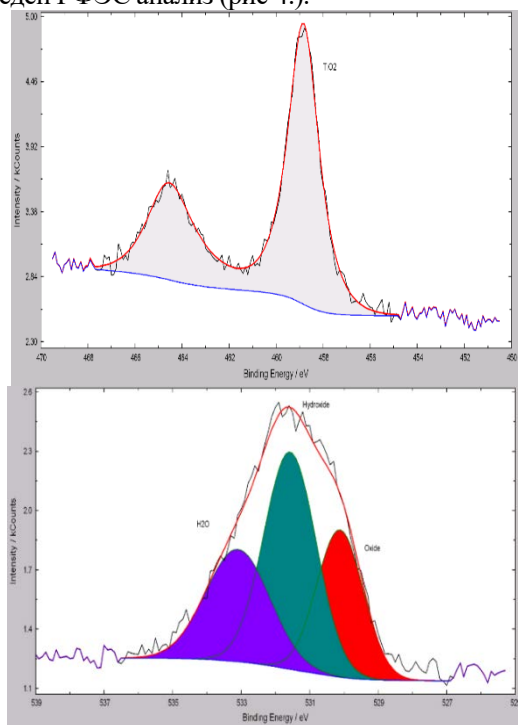


Рис. 4. РФЭС активированного титанового электрода в растворе модифицированной органической кислоты.

В полученном спектре присутствуют характеристические пики титана и кислорода. Расчетные значения показателей отношения пиков титана и кислорода приведены в таблице 2:

Таблица 2. Основные показатели отношения пиков титана и кислорода по данным РФЭС

Пик / Интенсивность	Титан чистый	Титан – серная кислота	Титан – разработанный раствор
O	25000	8000	1800
Ti (основной)	14000	8000	5000
Соотношение	2 / 1	1 / 1,	1 / 2,6
Предполагаемый состав оксида	TiO ₂	TiO	TiO _(1-x)

Из полученных РФЭС данных поверхности можно сделать вывод о том, что при обработке титана в растворе модифицированной органической кислоты формируется нестехиометрический оксид титана более низкой степени окисленности, чем оксид после обработки в растворе серной кислоты[3].

Заключение

При обработке титана в растворе серной кислоты происходит существенное развитие поверхности электрода, о чем свидетельствуют микрофотографии и высокая емкость двойного электрического слоя. Активирование титана в растворе модифицированной органической кислоты (РДА-АТ) способствует формированию пленок оксидов, предположительно находящихся в низших степенях окисления и обладающих более плотной структурой, благоприятствующих в дальнейшем нанесению адгезионных металлических покрытий.

Список литературы

1. Васько А. Т., Ковач С. К. В19 Электрохимия тугоплавких металлов.—К.: Технжа, 1983
2. Баяшов А.Б., Баяшова А.К., Иванов Н.С., Абдувалиева А., Цыганкова Л.Е., Вигродович В.И. Электрохимическое поведение титана при поляризации переменным током в водных растворах серной кислоты / Коррозия: Материалы, Защита, 2013, №5, С. 1 – 6
3. Xing, Junheng & Xia, Zhengbin & Hu, Jianfeng & Zhang, Yan-Hong & Zhong, Li. (2013). Growth and Crystallization of Titanium Oxide Films at Different Anodization Modes. Journal of the Electrochemical Society. 160. C239-C246. 10.1149/2.070306jes.

УДК 006.022; 546-3; 546-4

Костикова Н.А., Невмятуллина Х.А.

ПРОЕКТ ТЕХНИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА «О БЕЗОПАСНОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Костикова Наталья Александровна – магистр 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; nata.kostikova.1997@mail.ru.

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

В статье рассмотрена текущая ситуация в лакокрасочной отрасли, в частности трудности, связанные с утверждением текста проекта технического регламента Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов». Статья содержит обзор дискуссий, которые возникли в лакокрасочной отрасли относительно данного проекта.

Ключевые слова: безопасность продукции, технические регламенты, проект технического регламента, лакокрасочные материалы.

DRAFT TECHNICAL REGULATIONS «ON THE SAFETY OF PAINT MATERIALS»

Kostikova N.A., Nevmyatullina K.A.

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

The article discusses the current situation in the paint materials industry, including difficulties of approval of draft's text technical regulations of the Eurasian economic community «On the safety of paint materials». The article contains an overview of the discussions that have arisen in the paint materials industry regarding this draft.

Keywords: product safety, technical regulations, draft technical regulations, paint materials.

Введение

Согласно закону «О техническом регулировании» № 184-ФЗ, обязательные требования, содержащиеся в технических регламентах, призваны контролировать производство продукции, с целью защиты жизни и здоровья граждан и охраны окружающей среды. Таким образом, в системе государственного технического регулирования техрегламенты позволяют предприятиям организовать выпуск безопасной и качественной химической продукции. [1]

Кроме того, технические регламенты дают возможность государству контролировать безопасность этой продукции при производстве и на рынке, а в случае нарушений – применять санкции к недобросовестным производителям.

На основании этого важнейшими задачами для лакокрасочной отрасли являются организация профессиональной работы по техническому регулированию и материальное обеспечение работы специалистов технических комитетов (ТК), которые, в свою очередь, осуществляют организацию этой работы в отрасли и несут ответственность за ее выполнение перед государством и Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии – Росстандартом.

Сегодня в российской лакокрасочной отрасли действует отраслевой технический комитет по стандартизации – ТК 195 «Материалы и покрытия лакокрасочные»; секретариат ТК работает на базе Ассоциации «Центрлак». Росстандартом за ТК 195 закреплено более 160 стандартов, значительная часть из которых станет обязательными после введения в

действие технического регламента «О безопасности лакокрасочных материалов». [2, 3]

В настоящее время идет совместная работа Ассоциации «Центрлак» и сотрудников ТК 195 с организациями-членами ТК и заинтересованными лицами по разрешению спорных вопросов относительно положений проекта ТР «О безопасности лакокрасочных материалов».

Положительными примерами такой работы служат результаты согласования в ЕЭК ЕАЭС текста вышеуказанного проекта. В нем уточняются формулировки, перечень запрещенных к использованию веществ, нормативные показатели по содержанию опасных веществ, предельно допустимые концентрации миграции вредных веществ в воздушную среду, поэтапный переход на новые нормативы по показателям содержания свинца в составе лакокрасочных материалов (ЛКМ) и новые нормативы показателей по микробиологии, а также подходы к испытаниям ЛКМ. [3]

К сожалению, обсуждение спорных вопросов происходит долго. Специалисты имеют разные подходы, опыт, частное мнение, поэтому возникают трудности согласования совместных направлений стратегического развития. Кроме того, отсутствие профессиональной преемственности поколений привело к тому, что для выполнения большого объема работ по техническому регулированию в отрасли не так много специалистов, способных грамотно описать технические показатели и разработать проект такого документа.

Основные события в истории создания проекта Технического регламента «О безопасности лакокрасочных материалов»

Предыстория проекта ТР «О безопасности лакокрасочных материалов» началась довольно давно. Со вступлением в силу Федерального закона «О техническом регулировании» в 2002 году значительно изменилась привычная система технического регулирования в стране. ГОСТ получили статус добровольного применения, а технические регламенты стали главным регулятором допуска химической продукции на рынок с точки зрения ее безопасности для человека и окружающей среды. Такой порядок регулирования рынка сложился в индустриально развитых странах, в том числе в государствах-членах ЕАЭС. [1]

Разработку техрегламента для ЛКМ российское отраслевое сообщество начало давно, еще до образования Таможенного союза. Отечественные специалисты передали свои наработки в соответствующие государственные структуры. После образования в 2010 году Таможенного союза ответственными за разработку этого ТР стали специалисты Республики Казахстан. Потом был образован Евразийский экономический союз, и работа над техрегламентом продолжилась в рамках этого союза.

На тот момент осложнял ситуацию и тот факт, что в ЕАЭС долгое время не был принят регламент о безопасности химических веществ, который должен был стать базовым по отношению к частным вопросам по лакокрасочным материалам. [4]

Затем, в ноябре 2019 года, на предприятия отрасли поступил очередной вариант проекта техрегламента о безопасности ЛКМ. Спустя месяц в Москве было проведено совещание, по итогам которого отраслевое сообщество и специалисты предприятий сформулировали новые предложения и замечания.

В марте следующего года проект ТР ЕАЭС «О безопасности лакокрасочных материалов» обсуждался на круглом столе, организованном Ассоциацией «Центрлак» и АО «Экспоцентр» в рамках деловой программы выставки «Интерлакокраска-2020». Наиболее подробно обсуждались темы применения свинца в лакокрасочных материалах и содержания ЛОС в них. В российском отраслевом сообществе полагают, что вопросы, связанные с вышеупомянутыми темами, будут разрешены в ближайшее время. [2, 5]

Причина сложной ситуации с утверждением проекта техрегламента не только в отсутствии достаточного количества специалистов, но и в том, что не все предприятия отрасли заинтересованы и принимают участие в работе, некоторые из них полагаются на профессиональные решения коллег – ведущих российских предприятий.

Позиция специалистов ТК 195 такова, что предприятия отрасли для успешной работы по решению вопросов безопасности и качества продукции должны объединять усилия в одном

направлении, создавать единую кадровую, техническую и финансовую платформу, выступать единым фронтом общеотраслевых инициатив в стандартизации, следовать плановой стратегии нормативного регулирования безопасности продукции стран-участниц ЕАЭС. Организация такой работы позволит сделать оценку безопасности продукции при ее реализации и применении бесспорной и объективной, что позволит достичь необходимого уровня качества и безопасности лакокрасочной продукции.

Заключение

Почему ТР ЕАЭС «О безопасности лакокрасочных материалов» так важен для производителей ЛКМ? Технический регламент определяет порядок доступа лакокрасочной продукции на рынок, устанавливает качественные параметры, которым она должна соответствовать. Он же позволяет Роспотребнадзору навести порядок с продажей некачественной и контрафактной продукции.

Поскольку техрегламент ужесточает гигиенические требования, то предприятиям необходимо проанализировать все рецептуры на соответствие этим новым требованиям. Для этого регламент устанавливает срок внедрения новых критериев, то есть переходного периода для промышленных предприятий, чтобы они могли подготовиться к изменениям. Это большая работа, для проведения которой требуется время и немалые затраты.

Регламенты о безопасности стран ЕАЭС должны быть гармонизированы с системой контроля качества в ЕС, где принят регламент REACH и специальные директивы по выбросам ЛОС. Гармонизация необходима потому, что иностранные предприниматели, которые активно работают на российском рынке, запустили локальные производства ЛКМ, рецептуры которых обычно соответствуют нормативным требованиям ЕС.

Гармонизация также нужна для того, чтобы российские производители могли экспортировать свою продукцию. Новые технические регламенты, учитывающие, в том числе, и требования европейской системы контроля качества, будут способствовать развитию местного производства, повышению качества сырья и продукции, а также созданию условий для увеличения доли отечественных ЛКМ на рынке.

Устанавливая критерии безопасного использования химических веществ, регламенты косвенно задают и новые направления развития производства с точки зрения безопасности и экологичности. Например, ужесточение требований по летучим органическим веществам в Европейском союзе привело к быстрому развитию ЛКМ на водных связующих, материалов с «высоким сухим остатком», а также способствовало уменьшению выбросов вредных веществ. Поэтому можно говорить о том, что регламенты не только запускают механизмы

регулирования и контроля рынка продукции, но и открывают новые тенденции развития отрасли.

Технические регламенты являются важными документами для продукции при ее реализации на рынках стран ЕАЭС и способствуют созданию равных условий для всех производителей ЛКМ. Устанавливая характеристики безопасности продукции, регламенты тем самым способствуют повышению качества сырья для ЛКМ и развитию производства, что в конечном итоге положительно сказывается на качестве лакокрасочной продукции в целом.

Список литературы

1. Российская Федерация. Законы. О техническом регулировании: Федеральный закон № 184-ФЗ: [принят Государственной Думой 15 декабря 2002 г.: одобрен Советом Федерации 18 декабря 2002 г.]. - М.: АО «Кодекс», 2021 г. 34 с.

2. Официальный сайт Ассоциации «Центрлак» [Электронный ресурс]: открытый доступ, URL:

<https://www.centrack.ru/> (дата обращения: 06.05.2021 г.)

3. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности лакокрасочных материалов», проект [Электронный ресурс]: URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Pages/bezopLakokrasok.aspx> (дата обращения: 06.05.2021 г.)

4. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности химической продукции» (ТР ЕАЭС 041/2017) [принят Советом Евразийской экономической комиссии 03 марта 2017 г.] - [Электронный ресурс]: Официальный сайт Евразийского экономического союза - URL: http://www.eurasiancommission.org/ru/act/techreg/deptexreg/tr/Pages/TR_EEU_041_2017.aspx (дата обращения: 06.05.2021 г.)

5. Официальный сайт АО «Экспоцентр» [Электронный ресурс]: открытый доступ, URL: <https://www.expoctr.ru/> (дата обращения: 06.05.2021 г.)

УДК 006.02; 083.74

Маслов М.С., Решетнёва В.А.

РАЗРАБОТКА РЕГЛАМЕНТА ПО РАБОТЕ С ОБРАЗЦАМИ, ПОСТУПАЮЩИХ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ ПРИ СЕРТИФИКАЦИИ ПРОДУКЦИИ

Маслов Михаил Сергеевич – бакалавр 3-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; xxkdskfm@bk.ru

Решетнева Виктория Александровна – магистр 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; v.reshetneva97@mail.ru

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

В основу данной работы легла разработка регламента по работе с образцами, которые поступают для проведения испытаний. Определены этапы по работе с образцами продукции. Разработан алгоритм движения образцов продукции при проведении работ по оценке соответствия.

Ключевые слова: образец продукции, сертификация, регистрация, идентификация, заявка, акт, испытательная лаборатория

DESIGN OF RULES FOR WORKING WITH SAMPLES SUBMITTED FOR TESTING DURING PRODUCT CERTIFICATION

Maslov M.S., Reshetneva V.A.

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

The work is based on the enactment of regulations of operation with samples provided for experiment purposes. Stages of product sample operation are fully determined. Product sample certification algorithm is drafted.

Keywords: product sample, certification, registration, identification, application, act, testing laboratory

Введение

В сфере сертификации продукции особое внимание уделяется проведению испытаний. Проведение испытаний – важный этап в получении разрешительных документов. Результаты лабораторных испытаний используются в качестве доказательства при подтверждении безопасности и качества продукции. Проведение сертификационных, ресурсных и приемочных испытаний необходимо для выдачи сертификатов безопасности и качества, разрешения на ввоз и вывоз продукции.

Поэтому необходимо регламентировать все этапы порядка проведения испытаний, в том числе этап обращения с образцами продукции, используемых для испытаний.

Этапы проведения сертификации

В сертификации, при получении разрешительной документации для выпуска продукции, существует несколько основных этапов:

- 1) Получение заявки и полного комплекта документов
- 2) Анализ предоставленной информации
- 3) Подготовка макета
- 4) Согласование макета/регистрация заявки
- 5) Анализ состояния производства
- 6) Отбор образцов
- 7) Оформление письма о вводе
- 8) Доставка образцов
- 9) Выдача сертификата
- 10) Инспекционный контроль

Для разработки регламента по работе с образцами продукции, была охвачена часть этапов, а именно пункты 6, 7 и 8.

Этап 1. Доставка образцов

Образцы продукции поступают в отдел органа сертификации, отвечающий за организацию проведения испытаний.

Для поступления образцов необходимо первичное согласование о возможности доставки.

1) В случае поступления крупногабаритных* образцов Заявитель информирует орган по сертификации с указанием следующей информации:

- дата поставки
- временной интервал
- номер макета в специальном ПО «Синтез»
- количество
- габариты (вес, размер)

Информирование происходит не менее, чем за 3 дня до доставки образца.

*Крупногабаритные образцы (к/о) – это образцы или поставка на одном паллете/в одной коробке одного заказчика (много артикулов мелкоштучных товаров), превышающие ДШВ более 100*60*45 см

2) После получения информации о поступлении, орган по сертификации (далее ОС) согласовывает с испытательной лабораторией (далее ИЛ) возможность принятия образцов и их размещение в специально отведенном месте ИЛ. Согласовываются: допустимые габариты и вес, формат разгрузки крупногабаритных образцов, а

именно высота от пола не более 3 метров (влияет на место разгрузки).

3) В случае доставки к/о, который разгружается и передается сразу в ИЛ необходимо наличие макета и заявки на испытание в обязательном порядке.

4) Любые образцы (к/о или мелкоштучные) не принимаются без макета в Синтезе и заявки на испытание.

Этап 2. Получение образцов

При получении образцов продукции ответственные сотрудники отдела должны проверять наличие макета или других параметров для проведения идентификации в Синтезе.

Сотрудники осуществляют прием образцов от заявителя и сверку данных на образце и в Синтезе (артикул, кол-во).

1) Для приема образца необходимо: обязательное наличие макета в Синтезе, акта отбора в Синтезе с указанием артикула (модель, тип) и/или печатной формы акта приема-передачи с указанием артикула (модели, тип), полное совпадение данных на шильдике образца с данными об образце в Синтезе или в акте приема-передачи, полное совпадение артикула на образце с артикулом в Синтезе или в акте приема-передачи.

2) Артикул (модель, тип) должен быть прописан в Синтезе в акте отбора, либо в приложении к акту отбора, либо вписан вручную в печатной форме акта приема-передачи, который сопровождает образец.

3) При укомплектовании в одну транспортировочную тару несколько образцов, должен присутствовать перечень образцов вложения и номер макетов/макета.

4) При поступлении образцов без указания макета и артикула - сотрудник приемки принимает образцы без макета, помещает их в раздел "неопознанные образцы", далее дает обратную связь клиент-менеджеру, который занимается данным проектом.

Этап 3. Регистрация образцов

После идентификации образца необходимо зарегистрировать его в Синтезе для отслеживания в дальнейшем движения образца.

1) Регистрация образца в синтезе, повторная сверка артикула на образце и в акте отбора/акте приема-передачи (в день получения образца).

2) Прикрепление фотографий образца в Синтезе во всех случаях доставки образца, наличие фото шильдика, либо стикера (в день получения образца)

Этап 4. Размещение образцов

Сотрудники осуществляют маркировку образцов, помечая номер макета и дату поступления образца, и размещают образцы на складе.

1) Крупногабаритные образцы, который предварительно согласованы с ИЛ, размещается сразу у них. Мелкоштучный товар размещается на

стеллажах по типовой принадлежности (в день получения образца).

2) Срок хранения образцов после регистрации протокола испытаний - 10 рабочих дней, после истечения срока образцы автоматически уходят на размещение в удаленном складе, отделу предоставляется акт списания. Если образцы должны быть возвращены Заказчику по его требованию, то возврат осуществляется по адресу размещения удаленного склада с выставлением пенни за каждый день хранения образца (10 рабочих дней).

Этап 5. Передача образцов

Сотрудники отдела по просьбе клиент-менеджера согласуют передачу образцов в ИЛ.

При этом, на образце должны присутствовать номер макета и номер артикула.

Крупногабаритные образцы перемещаются совместно с сотрудниками ИЛ по п.4 (в день получения образца).

Этап 6. Возврат образцов

Возврат образца осуществляется непосредственно представителю клиента или курьерской службы сотрудником отдела.

1) При возврате образцов обязательное наличие акта возврата в двух экземплярах, с полным соответствием данных об образце, их количестве и подписями с двух сторон и/или акт приема-передачи. Информирование о возврате осуществляется за 8 рабочих часов.

2) Заявитель согласовывает возврат к/о с приемкой ОС.

3) Далее приемка ОС согласовывает возврат с ИЛ.

В ходе разработки регламента по работе с образцами продукции, был выявлен алгоритм движения образцов продукции при проведении работ по оценке соответствия. Он включает в себя следующие этапы:

1) Прием заявки на сертификацию, рассмотрение заявки, определение типовых образцов (где применимо) для проведения испытаний/расчет объема выборки из партии (в решении по заявке)

2) Определение ИЛ для испытаний, определение количества образцов/репрезентативной выборки из партии продукции (для идентификации; для испытаний; контрольных при необходимости)

3) Определение исполнителя отбора образцов

4) Отбор образцов для идентификации и испытаний, формирование репрезентативной выборки методом случайного отбора из партии продукции (с оформлением Акта отбора, регистрация Акта отбора)

5) Идентификация продукции (с оформлением Протокола идентификации, Заключения по результатам идентификации при необходимости)

6) Возврат образцов (проб), отобранных для идентификации продукции (на основании акта отбора образцов)

7) Доставка опечатанных отобранных образцов в приёмку ОС сотрудниками ОС, ИЛ или Заявителем

8) Оформление Заявки на проведение испытаний в ИЛ, оформление документов и записей на хранение контрольных образцов

9) Регистрация образцов в журнале движения образцов и передача образцов для испытаний вместе с заявками на проведение испытаний в соответствующую ИЛ

10) Проведение испытаний в ИЛ, оформление протокола испытаний

11) Списание в ИЛ или возврат испытанных образцов (неизрасходованной части) из ИЛ в приёмку ОС с оформлением Акта возврата/Акта списания

12) Возврат образцов из приёмки ОС с оформлением Акта возврата Заявителю

Заключение

Сертификация продукции – важнейший процесс для выхода на рынок. Каждый этап в сертификации очень важен. Особое внимание уделяется проведению испытаний – главному этапу для получения разрешительных документов. Поэтому необходимо регламентировать все этапы порядка проведения испытаний, в том числе этап обращения с образцами продукции, используемых для испытаний.

Список литературы

1. ГОСТ 31814-2012. Оценка соответствия. Общие правила отбора образцов для испытаний продукции при подтверждении соответствия.
2. ГОСТ Р 58972-2020. Общие правила отбора образцов для испытаний продукции при подтверждении соответствия.
3. ГОСТ Р 51293-99. Идентификация продукции.

УДК 621.793.02

Митько Д.В., Бардина О.И., Солопчук М.С., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Аснис Н.А.

ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА К ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Митько Дарья Витальевна – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Бардина Ольга Игоревна – магистрант 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Солопчук Мария Сергеевна – аспирант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; mariya.solopchuk.96@mail.ru.

Григорян Неля Сетраковна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Аснис Наум Аронович – кандидат технических наук, ведущий инженер кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

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

Настоящая работа посвящена исследованию растворов для стадий очистки-кондиционирования и микро травления перед химическим меднением отверстий печатных плат. Показано, что в присутствии в растворе кондиционирования четвертичного амина происходит перезарядка исходной отрицательно заряженной поверхности отверстий печатных плат. Это, по-видимому, способствует последующей электростатической адсорбции отрицательно заряженных коллоидных частиц палладиевого активатора в отверстиях печатных плат. Выявлено, что присутствие в растворе микро травления ионов меди приводит к увеличению шероховатости поверхности, что способствует повышению прочности сцепления получаемого металлического слоя к диэлектрику.

Ключевые слова: печатные платы, подготовка поверхности диэлектрика, микро травление, очистка-кондиционирование.

THE DIELECTRIC SURFACE PREPARATION FOR CHEMICAL METALLIZATION IN THE PRODUCTION OF PRINTED CIRCUIT BOARDS

Mitko D.V.¹, Bardina O.I.¹, Solopchuk M.S.¹, Grigoryan N.S.¹, Abrashov A.A.¹, Asnis N.A.¹.

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

This work is devoted to the study of solutions for the stages of cleaning-conditioning and micro-etching before chemical copper plating of printed circuit board holes. It has been shown that in the presence of a quaternary amine in the conditioning solution, the negatively charged initial surface of the printed circuit board holes is recharged. This, apparently, promotes the subsequent electrostatic adsorption of negatively charged colloidal particles of palladium activator in the holes of the printed circuit board. It was revealed that the presence of copper ions in the micro-etching solution leads to an increase in the surface roughness, which contributes to an increase in the adhesion strength of the resulting metal layer to the dielectric.

Key words: printed circuit boards, dielectric surface preparation, micro-etching, cleaning-conditioning.

Введение

Создание прочного электрического соединения между слоями печатных плат и токопроводящего рисунка на поверхности диэлектрика является наиболее ответственным этапом процесса изготовления печатных плат, которое включает в себя стадию химической металлизации [1]. Качество химического медного слоя в отверстиях ПП во многом зависит от технологии подготовки поверхности диэлектрика к металлизации, которая включает в себя стадии очистки, кондиционирования, микро травления и активации поверхности.

Отечественные стандартные растворы для подготовки поверхности отверстий ПП к процессу

химического меднения не удовлетворяют современным требованиям по технологическим характеристикам (ресурс, стабильность) и свойствам покрытий, таким как скорость осаждения, компактность покрытий и прочность сцепления с основой.

Более поздние отечественные разработки [2] также не нашли практического применения, поскольку уступают импортным аналогам по перечисленным параметрам и технологичности. Отечественные производители печатных плат используют зарубежные технологии.

Недостатками применения импортных композиций являются их высокая стоимость,

необходимость складского резерва из-за возможных перебоев с поставками, а также риски прекращения поставок в условиях введения санкций.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали тест-купоны фольгированного и нефольгированного диэлектрика FR-4 размером 2,5 см × 4 см и толщиной 2 мм с отверстиями диаметром 0,2, 0,4, 0,6 и 0,8 мм.

Рабочие растворы были приготовлены из реактивов квалификации не ниже "ч" и дистиллированной воды.

Для исследования эффекта кондиционирования производились измерения ζ -потенциала, который определяли на приборе ZetasizerNano. Измерение основано на электрофоретической подвижности частиц в соответствии с эффектом Доплера. Диэлектрик FR-4 измельчали до мелкодисперсного состояния, после чего помещали в исследуемые растворы очистителя-кондиционера с соблюдением рабочих параметров процесса. Для измерения ζ -потенциала кювету заполняли жидкостью с измельченными частицами диэлектрика и помещали в прибор, в котором создавалось электрическое поле. Скорость движения частиц измеряли с помощью запатентованной технологии M3-PALS [3] (рассеяние света с фазовым анализом), которая позволяла рассчитать электрофоретическую подвижность, а из неё – ζ -потенциал.

Для измерения шероховатости поверхности применяли контактный метод ощупывания с применением профилографа Mitutoyo MT178-601.

Скорость травления определяли гравиметрическим методом. Образцы прокатанной листовой меди размером 2×2,5 см, предварительно прошедшие обработку в растворе очистки-кондиционирования, высушивали и взвешивали на аналитических весах. Затем проводили травление поверхности в исследуемых растворах, вновь высушивали и взвешивали образцы. Скорость травления (мкм/мин) рассчитывали по формуле (1):

$$v_{\text{трав}} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot S \cdot \tau} \quad (1)$$

где, Δm – разность масс до и после травления поверхности образцов, г;

ρ – плотность меди, г/см³;

S – поверхность травливаемой детали, см²;

τ – продолжительность обработки, мин.

Исследование рельефа поверхности образцов до и после стадии микротравления было проведено на конфокальном лазерном микроскопе LEXT – OSL 4100 с помощью объектива MPLAPONLEXT 100 при увеличении в 50 раз. Специализированное программное обеспечение позволяло получать изображения структур [4].

Экспериментальная часть

На основе литературных данных [2, 5 – 8] в качестве базового состава очистки-

кондиционирования был выбран раствор, содержащий (г/л): моноэтаноламин 40, ПЭГ (8000) 20, смесь оксипропилированных синтетических высших жирных спиртов фракций C₁₂-C₁₄ (синтанол АЛМ-10) 5, амино-трис(метилефосфоновая кислота) 7. Обработка в растворе проводилась в течение 5-10 мин, при температуре 50-55°C.

Считается, что на стадии кондиционирования происходит перезарядка поверхности стекловолосна за счёт присутствия в растворе катион-активных ПАВ, в частности, четвертичных аммонийных солей, однако, экспериментальные подтверждения данному факту в литературе отсутствуют.

Было исследовано влияние некоторых веществ, способных, предположительно, в силу своего строения, адсорбируясь на поверхности диэлектрика, изменять его заряд. В качестве кондиционирующих добавок были исследованы следующие соединения: алкилдиметилбензиламмонийхлорид, дидецилдиметиламмоний хлорид 50%, дидецилдиметиламмоний хлорид 70%, четвертичный кокоалкил амин этоксилат, водный раствор акрилового сополимера, натриевая соль полиакриловой кислоты, алкоксилированный жирный спирт, ПЭГ-400.

Была исследована кондиционирующая способность выбранных соединений, для чего определялся ζ -потенциал диэлектрика до и после стадии очистки-кондиционирования.

Результаты исследования показали, что перезарядка поверхности диэлектрика с отрицательного значения на положительное после стадии очистки-кондиционирования происходит только в присутствии 0,6–1,2 г/л четвертичного кокоалкил амина этоксилата. При этом происходит изменение ζ -потенциала с –57,7 мВ до +12,6 мВ, что сопоставимо с действием зарубежного аналога (+8,12 мВ), в качестве которого был выбран раствор очистки-кондиционирования шведской компании «J-KEM International AB» [5].

Известно, что присутствие ионов меди в растворе микротравления способствует равномерному травлению медной поверхности [9, 10].

В качестве базового раствора микротравления был выбран состав, содержащий (г/л): S₂O₈²⁻ (в виде K₂S₂O₈ или Na₂S₂O₈) 38-39, H₂SO₄ (94-98%) 35-37, Cu²⁺ (в виде CuSO₄*5H₂O) 0,5. Режим процесса микротравления совпадал с режимом зарубежного аналога [11], используемого отечественными производителями: t = 20 – 35°C, τ = 1 – 3 мин, механическое перемешивание.

Для оценки качества травления медной поверхности были выбраны: R_a – среднее арифметическое абсолютных значений отклонений профиля поверхности - показателя шероховатость поверхности; скорость травления медной подложки.

Была исследована зависимость показателя шероховатости медной поверхности R_a после обработки фольгированного диэлектрика в растворе

микротравления от концентрации окислителя – персульфата калия или натрия в присутствии и без ионов меди в растворе.

Установлено, что введение ионов меди в раствор микротравления независимо от природы катиона в окислителе приводит к увеличению показателя шероховатости поверхности в диапазоне концентраций $S_2O_8^{2-}$ 0,1-0,2 моль/л. Оптимальная концентрация $S_2O_8^{2-}$ соответствует интервалу 0,15-0,20 моль/л, в котором показатель шероховатости медной поверхности находится в допустимом диапазоне значений.

Значения показателя шероховатости поверхности после травления с применением персульфата натрия или калия сопоставимы, однако, предпочтительнее является использование персульфата натрия исходя из экономических соображений.

Была исследована скорость травления медной фольги на поверхности диэлектрика в растворе микротравления в зависимости от концентрации ионов $S_2O_8^{2-}$.

Результаты показали, что с увеличением концентрации окислителя в растворе, скорость травления возрастает. Учитывая допустимую скорость травления (0,8-1,2 мкм/мин, что соответствует значениям скорости травления в растворе зарубежного аналога) интервал рабочих концентраций $S_2O_8^{2-}$ составляет 0,15–0,25 моль/л.

Заключение

Таким образом, установлено, что присутствие в растворе очистки-кондиционирования четвертичного кооалкил амина этоксилата в концентрации 0,6–1,2 г/л способствует перезарядки поверхности диэлектрика с -57,7 мВ до +12,6 мВ.

Было показано, что присутствие ионов меди в растворе микротравления приводит к увеличению шероховатости поверхности, а также способствует более равномерному травлению медной поверхности. Все полученные результаты по исследуемым характеристикам сопоставимы с зарубежными аналогами.

Список литературы

1. Брусницына Л. А., Степановских Е. И. Технология изготовления печатных плат: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 200с.
2. ГОСТ 23770-79. Платы печатные. Типовые технологические процессы химической и гальванической металлизации. – М., 1995. 35 с. (Издательство стандартов).
3. Патент UK, Mobility and Effects Arising from Surface Charge, no. 2361772B
4. А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, К.Н. Смирнов. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий: учеб. пособие / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 212 с.
5. Очиститель PAC 715: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.
6. Уразаев В., Гидрофильность и гидрофобность // Технологии электронной промышленности. 2006. № 3. С. 33–36.
7. Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5. С. 22–25.
8. Mittenzwey D. Особенности подготовки перед металлизацией и последующая металлизация перспективных материалов (Advanced Materials): тефлона, полиимида и др. Процессы фирмы Atotech (Германия) // Материалы докладов XII Международной конференции «Основные направления развития технологий, оборудования и материалов для производства печатных плат», Москва, Россия 24-25 июня 2014. С. 22-37.
9. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 26-30.
10. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии электронной промышленности. 2005. № 6. С. 35–39.
11. Микротравитель PME 720: технологическая инструкция // J-Kem International. 2017. 3 с.

УДК 54.062

Николаева Н.В., Почиталкина И.А., Соколов В.В.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОДГОТОВКИ И ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА СЛЕЖИВАЕМОСТИ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Николаева Наталья Владимировна, аспирантка кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, Natalya.nikolaeva1990@mail.ru.

Почиталкина Ирина Александровна, д.т.н., доцент, профессор кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, дом 20, pochitalkina@list.ru.

Соколов Валерий Васильевич, к.т.н., начальник отдела качества и стандартизации АО «НИУИФ», 162622, г. Череповец, Северное шоссе, дом 75, bbc1953@mail.ru.

В статье рассмотрены и оценены факторы, влияющие на сходимость получаемых результатов при определении слеживаемости гранулированных минеральных удобрений с целью совершенствования существующей методики. Анализ проводили на промышленном образце комплексного удобрения с соотношением питательных веществ N:P₂O₅:K₂O 10-26-26.

Ключевые слова: минеральные удобрения, слеживаемость, методика

Nikolaeva N.V., Pochitalkina I.A., Sokolov V.V.

DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR PREPARATION AND CONDUCTING ANALYSIS OF CAKING OF GRANULATED MINERAL FERTILIZERS

Nikolaeva Natalia Vladimirovna, Post-graduate of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev,

Pochitalkina Irina Aleksandrovna – PhD (engineering sciences), Associate Professor of the Department of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes of the Russian Chemical Technical University named after Mendeleev.

Sokolov Valery Vasilevich – PhD (engineering sciences), Head of Quality and Standardization Department Research Institute for fertilizers and insectofungicides named after professor Y.Samoilov.

The article discusses and evaluates the factors influencing the convergence of the results obtained in determining the caking of granular mineral fertilizers in order to improve the existing methodology. The analysis was carried out on an industrial sample of a complex fertilizer with a ratio of nutrients N:P₂O₅:K₂O 10-26-26.

Key words: mineral fertilizers, caking, method

Конкуренция на мировом рынке минеральных удобрений требует от производителей дополнительных мер по улучшению качественных характеристик продукции. Основные показатели качества гранулированных минеральных удобрений, такие как содержание питательных элементов, содержание воды, статическая прочность и рассыпчатость регламентируются нормативно-технической документацией: государственными и отраслевыми стандартами, техническими условиями, а показатель слеживаемости – не регламентируется. Однако, слеживаемость гранулированных удобрений приводит к ухудшению их свойств при длительном хранении, а партия продукта может полностью потерять потребительские свойства.

В настоящее время актуальной проблемой является отсутствие единого подхода в методиках определения слеживаемости [1-7] в связи с тем, что количественная характеристика является относительной величиной, а полученные результаты определений значительно отличаются друг от друга. Большинство существующих методик трудоемки и занимают много времени (зачастую несколько суток).

Для устранения данной проблемы на основе ГОСТа 21560.4-76 [8] отраслевым научно-исследовательским институтом разработана методика определения слеживаемости минеральных удобрений. Сущность метода заключается в измерении прочности слежавшихся образцов, сформированных в пресс-форме. При анализе статистических данных, полученных по разработанной методике в производственных лабораториях филиалов АО «Апатит», было отмечено расхождение между результатами параллельных измерений.

Цель работы – совершенствование и унификация методики определения слеживаемости.

Задача – оценка влияния условий подготовки и проведения анализа на сходимость получаемых результатов.

В качестве объекта исследования была выбрана одна из наиболее востребованных марок удобрений – диаммофоска с соотношением питательных веществ N:P₂O₅:K₂O 10-26-26, полученная в промышленных условиях в АО «Апатит». Метод производства диаммофоски заключается в нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) или

смеси ЭФК и серной кислот аммиаком с получением пульпы фосфатов аммония с последующим гранулированием с хлористым калием, сушкой, классификацией высушенных гранул, дроблением крупной фракции, охлаждением, кондиционированием готового продукта [9].

Экспериментальная часть

Взвешивание образцов осуществляли на технических весах Explorer с погрешностью $\pm 0,3$ г. Для получения средней и аналитической пробы использовали делитель Джонса и прободелитель Retsch PT 100 с автоматической подачей и ротационным делением. Для формирования брикета ранее был разработан лабораторный пресс, который состоит из пресс-формы с перфорированными стенками, в которую загружается навеска (приблизительно 35-40 г), а также конструкции с использованием тарированной пружины, которая позволяет нагружать образец до 50 кг (рис. 1) [10].

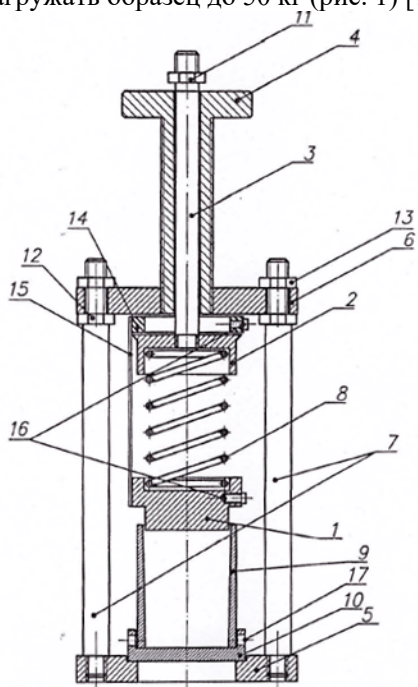


Рисунок 1 – Лабораторный пресс для определения слеживаемости [10]

1-Поршень; 2-Седло; 3-Шток седла; 4-Винт; 5-Нижняя плита; 6-Верхняя плита; 7-Шпильки (2 шт.); 8-Пружина; 9-Стакан (пресс-форма); 10-Донце стакана (пресс-формы); 11-Стопорная гайка; 12-Регулировочная гайка М8 (2 шт.); 13-Фиксирующая гайка (2 шт.); 14-Кольцо стопорное; 15-Пластика – фиксатор (3 шт.); 16-Винт М3 L=10 (6 шт.); 17-Винт – фиксатор М4 (2 шт.).

С целью уплотнения образцов в пресс-форме использовали просеивающую машину Retsch AS 200 control. Сформированные брикеты помещали в климатическую камеру с внутренней циркуляцией воздуха типа Binder KBF 115 или Binder KBF 240. В климатической камере выдерживались следующие условия: температура – 38°C , относительная влажность – 70%. Выбор рабочего объема климатической камеры (115 или 240 литров) зависит

от количества лабораторных прессов, загружаемых в камеру. Продолжительность пребывания образцов в камере – 4 часа. Для создания нагрузки на образец, а также для разрушения полученных брикетов использовали анализатор текстуры TA.XT plus STABLE MICROSYSTEM с тензодатчиком на 50 кг и платформой HDP/90.

С целью исключения влияния площади перфорации стенок пресс-формы на слеживаемость образца, установили требования к площади перфорации пресс-форм для строго фиксированного влагообмена с окружающей средой – 60 равномерно распределенных отверстий в стенке пресс-формы, диаметром 1,5 мм.

В качестве изолирующего материала, разделяющего стенки пресс-формы и гранулы образца, использовали фильтровальную ткань из полиэфира с плотностью 143 г/м^2 .

Свободное пространство между гранулами снижает площадь соприкосновения гранул и, следовательно, занижает значения слеживаемости. С целью уменьшения количества пустот между гранулами проводили уплотнение испытуемого образца, помещенного в пресс-форму. Уплотнение проводили вручную и на вибростенде в течение 30 секунд. По результатам испытаний принято решение о необходимости уплотнения образцов на вибростенде, с целью минимизации влияния «человеческого фактора» при подготовке пробы.

Была исследована зависимость значений слеживаемости от нагрузки на формируемый брикет в диапазоне от 8 кг до 40 кг. В диапазоне значений нагрузки от 16 до 32 кг график зависимости описывается линейной функцией. Таким образом, при необходимости существует возможность смоделировать различные условия хранения и транспортировки. В данной работе нагрузка на брикет удобрения составляла 16 кг, поскольку указанное значение соответствует давлению на нижний слой удобрения (2 кг/см^2) при его хранении насыпью.

Одним из важных факторов, влияющих на результаты определения слеживаемости, является отношение высоты формируемого в пресс-форме брикета удобрения к его диаметру (h:d). В связи с чем были проведены эксперименты, в ходе которых формировали брикеты различной высоты: 24 мм, 32 мм, 46 мм, при этом диаметр брикета определялся габаритами ячейки и составлял 32 мм. В таблице 1 представлены результаты по определению влияния отношения h:d на прочность брикетов, выраженную в Ньютонах (Н).

Таблица 1 – Результаты исследования

h:d	Диапазон значений, Н	Среднее значение, Н
0,75	250÷580	455
1	220÷450	342
1,45	150÷200	176

По данным, представленным в таблице 1, установлено, что отношение $h:d$ оказывает значительное влияние на результаты определения слеживаемости. При этом минимальный разброс значений прочности брикетов в параллельных измерениях достигается при отношении $h:d=1,45$, в связи с чем данное значение является оптимальным при проведении анализа на слеживаемость.

Заключение

Анализ данных, полученных в лабораторных и производственных условиях говорит о том, что предложенная методика определения слеживаемости позволяет достаточно хорошо прогнозировать поведение удобрений при перевозке и перевалке. Предложены следующие параметры проведения испытаний: нагрузка на образец 16 кг, относительная влажность в климатической камере 70%, температура испытаний 38°C. Установлено оптимальное значение отношения высоты формируемого в пресс-форме брикета удобрения к его диаметру равное 1,45. Для оснащения производственных лабораторий при проведении анализа на слеживаемость подобран необходимый комплект оборудования.

Список литературы:

1. Кувшинников И.М. Минеральные удобрения и соли: свойства и способы их получения. М.: Химия, 1987. 256 с.
2. Методика измерений (алгоритм). Определение слеживаемости минеральных удобрений. № 1104-00209438-146-2016. АО «НИУИФ», 2016 г.
3. Позин М.Е., Копылев Б.А., Тумаркина Е.С., Бельченко Г.В. Руководство к практическим занятиям по технологии неорганических веществ. Л.: Госхимиздат, 1963. 376 с.
4. Кувшинников И.М., Малоносков Н.Л. Метод определения слеживаемости минеральных удобрений // Химия в сельском хозяйстве. 1970, №10.
5. Норов А.М. Разработка технологии диаммонийфосфата из неконцентрированной экстракционной фосфорной кислоты с использованием барабанного гранулятора-сушилки: дис. канд. техн. наук. Москва, 2014. 130 с.
6. Hofmeister G. Physical properties of fertilizers and methods for measuring them. TVA. Bulletin Y-147. 1979. 31 p.
7. Скоробогатов В. Минеральные удобрения. Перегрузка на портовых терминалах. Справочное пособие. Таллин, 2009 г. 577 с.
8. ГОСТ 21560.4-76 Удобрения минеральные. Метод определения слеживаемости.
9. Технические условия 2186-689-00209438-09 Удобрение азотно-фосфорно-калийное с изм. №№ 1-6.
10. Е.А. Андриянова, В.В. Соколов, А. Грибков, И.А. Петропавловский Зависимость слеживаемости минеральных удобрений от условий хранения / Материалы научно-практического семинара «Роль аналитических служб в обеспечении качества минеральных удобрений и серной кислоты». М.: НИУИФ. 2014.

УДК 620.197.2

Новоточинова А.С., Абрашов А. А., Григорян Н. С., Мазурова Д.В.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРОЦЕСС ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ

Новоточинова Анастасия Сергеевна, студентка 1 курса магистратуры факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: nov-as98@yandex.ru;

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru;

Григорян Неля Сетраковна, к.х.н., профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; e-mail: ngrig108@mail.ru;

Мазурова Диана Викторовна, к.т.н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, e-mail: diana-mazurova@yandex.ru;

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

Настоящая работа посвящена разработке технологии низкотемпературного процесса кристаллического фосфатирования с применением ионов редкоземельных металлов в составе раствора в качестве замены токсичным ионам никеля.

Ключевые слова: защита от коррозии, фосфатные покрытия, адгезионные покрытия, низкотемпературное фосфатирование, редкоземельные металлы

LOW TEMPERATURE ANTICORROSION PHOSPHATING PROCESS

Novotochinova A.S., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Mazurova D.V.

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

The present work is devoted to the development of technology for the low-temperature crystalline phosphating process using rare-earth metal ions in the solution as a replacement for toxic nickel ions.

Keywords: corrosion protection, phosphate coatings, adhesive coatings, low temperature phosphating, rare earth metals

ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические фосфатные покрытия широко используются в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, а также как самостоятельные антикоррозионные покрытия в сочетании с маслами или др. ингибирующими пропитками [1]. Известные отечественные и импортные технологии кристаллического фосфатирования имеют такие недостатки, как высокая энергоёмкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 55-90 °С, и содержание в составе фосфатирующих растворов токсичных ионов никеля [2].

В связи с ужесточением в последние годы экологических и экономических требований к технологиям нанесения гальванических покрытий, включая и технологии фосфатирования, снижение токсичности и рабочих температур растворов кристаллического фосфатирования является актуальной научно-прикладной задачей.

С учетом изложенного целью настоящей работы являлась разработка растворов кристаллического фосфатирования, не содержащих ионов никеля и работающих при сниженных температурах.

С учетом литературных сведений о благоприятном влиянии ионов редкоземельных металлов на свойства конверсионных покрытий [3-5], для замены ионов никеля (Ni^{2+}), участвующих в образовании кристаллических фосфатных слоёв, в растворы фосфатирования вводились ионы редкоземельных

металлов La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} в концентрациях от 0,02 до 0,2 г/л.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08пс размером 4x8 см, широко применяющейся в промышленности и часто подвергающейся кристаллическому фосфатированию. При исследовании влияния ионов РЗМ в составе растворов фосфатирования на свойства фосфатных покрытий, осаждение проводилось при комнатной температуре в течение 10 минут из раствора состава: ZnO 14 г/л; H_3PO_4 26 г/л; HNO_3 11 г/л; NH_2OH 5 г/л; РЗМ 0,1 г/л.

При исследовании способности ионов РЗМ активировать металлическую поверхность, активация проводилась в растворе 0,3 г/л $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ при комнатной температуре в течение 1 минуты. Осаждение фосфатных покрытий производилось при комнатной температуре в течение 10 минут из раствора состава: ZnO 14 г/л; H_3PO_4 26 г/л; HNO_3 11 г/л; NH_2OH 5 г/л.

Массу фосфатного слоя (m_{ϕ}) и массу стравившегося металла ($m_{стр}$) определяли гравиметрически. Расчёт проводили по следующим формулам:

$$m_{\phi} = (m_2 - m_3) / S$$

$$m_{стр} = (m_1 - m_3) / S,$$

где: m_1 - масса образца перед фосфатированием, г; m_2 - масса образца после фосфатирования, г; m_3 - масса образца после удаления фосфатной плёнки, г; S - площадь поверхности образца, m^2 .

Удаление фосфатного слоя производили обработкой фосфатированных образцов в растворе, содержащем 50 г/л CrO_3 , при температуре 75°C в течение 2 мин, после чего промывали водой и высушивали.

Защитную способность (ЗСА) фосфатных покрытий определяли методом капли с применением раствора состава $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 0,1н HCl 13 мл/л (т.н. реактив Акимова). Критерием оценки качества покрытия являлось время до изменения цвета контрольного участка под каплей от серого до

красно-коричневого.

Коррозионные испытания проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были исследованы свойства фосфатных покрытий, полученных из низкотемпературных растворов фосфатирования, содержащих La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} . Результаты продемонстрированы в таблицах 1-3.

Таблица 1

Параметры фосфатных покрытий, полученных из лантансодержащего раствора

Продолжительность процесса, мин	$m_{\text{ф}}$, г/м ²	$m_{\text{стр}}$, г/м ²	ЗСА, с	Внешний вид
1	2,4375	1,7969	0	Светло-серое неравномерное покрытие с жёлтыми пятнами
3	4,3464	3,2813	6	
5	4,8125	3,344	8	
7	5,2048	3,4843	18	Светло-серое равномерное покрытие
10	5,4465	3,7656	19	
15	5,4375	3,8125	20	
20	5,4513	3,8594	20	

Таблица 2

Параметры фосфатных покрытий, полученных из церийсодержащего раствора

Продолжительность процесса, мин	$m_{\text{ф}}$, г/м ²	$m_{\text{стр}}$, г/м ²	ЗСА, с	Внешний вид
1	1,9844	1,7969	0	Светло-серое неравномерное покрытие с жёлтыми пятнами
3	4,0469	2,9844	5	
5	4,2344	4,4063	9	
7	4,5469	4,5469	9	Серое равномерное покрытие
10	4,7344	4,469	10	
15	4,9219	4,6563	10	
20	4,9688	4,6875	11	

Таблица 3

Параметры фосфатных покрытий, полученных из неодимсодержащего раствора

Продолжительность процесса, мин	$m_{\text{ф}}$, г/м ²	$m_{\text{стр}}$, г/м ²	ЗСА, с	Внешний вид
1	1,8438	1,00	6	Светло-серое неравномерное покрытие с жёлтыми пятнами
3	5,3594	2,3125	8	
5	5,9219	2,9219	10	Светло-серое равномерное покрытие
7	6,1094	3,0313	13	
10	6,25	3,0469	28	
15	7,2188	3,0625	24	
20	7,9375	3,1563	16	

Оптимальная продолжительность процесса – 10 минут. Полученные фосфатные покрытия можно использовать в качестве адгезионного подслоя под ЛКП.

Исследовано возможность активации стальных образцов перед фосфатированием в растворе, содержащем соль редкоземельного металла с последующим нанесением фосфатных покрытий из раствора не содержащем ионы РЗМ. Установлено, что при активации в растворе 0,3 г/л $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

удается получить однородные серые фосфатные покрытия, с массой фосфатного слоя более 10 г/м² и защитной способностью 80 с (рис. 1). Такие покрытия могут быть использованы как самостоятельные противокоррозионные покрытия в сочетании с маслом или ингибирующими композициями.

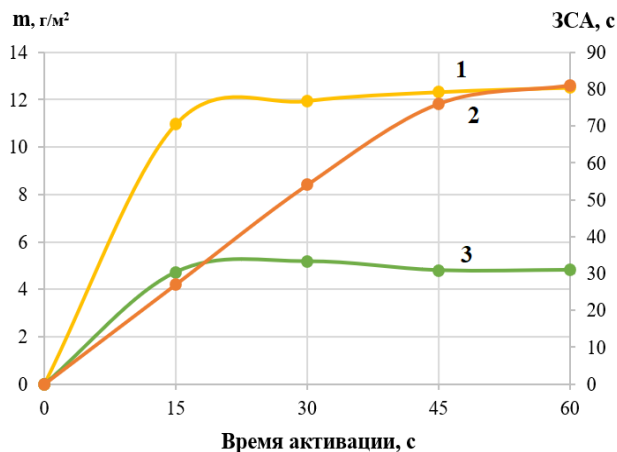


Рис.1 – Зависимость свойств фосфатных слоёв от продолжительности активации: 1 – m_f ; 2 – ЗСА; 3 – $m_{стр.}$.

В соответствии с приведенными на рис. 1 данными оптимальная продолжительность стадии активации составляет 1 минуту.

Были проведены сравнительные коррозионные испытания в камере соляного тумана (ASTM B117) по стандарту ИСО 9227 фосфатированных образцов, пропитанных веретенным маслом марки И-20А или ингибирующей пропиткой ИФХАН – 39У.

Установлено, что первые очаги коррозии на фосфатных покрытиях, сформированных при 20°C и пропитанных веретенным маслом марки И-20А или ингибирующей пропиткой ИФХАН – 39У наблюдались через 18 час испытаний. Допустимое время до появления первых очагов коррозии по ИСО 9227 – 2 часа.

Таким образом разработана технология кристаллического противокоррозионного фосфатирования, позволяющая осаждать

противокоррозионные фосфатные покрытия массой до 10 г/м², которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы. Установлено, что ионы лантана могут вводиться как в фосфатирующий раствор, так и на предварительной стадии активации.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028»

Список литературы

1. Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Акимова Е.Ф. Фосфатирование. Современное состояние и перспективы развития в России // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 2. С. 20-27
2. Соколов Э.М., Панарин В.М., Рылеева Е.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами // Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 4-6.
3. Juch Kuang Phosphatization Coating-Forming Mechanism Based on Green Phosphating Accelerator Rare Earth Nitrate // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 838-841. P. 2806-2810.
4. Baojun Han, Dongdong Gu, Yang Yang, Ling Fang, et al. Preparation and Phosphating of Yttrium-Based Chemical Conversion Coatings on AZ91D Magnesium Alloy for Corrosion Protection // Int. J. Electrochem. Sci. 2016. Vol. 11. P.10779-10794.
5. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Папилов Р.В., Стяжкина М.И. Низкотемпературные растворы кристаллического фосфатирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013. Том 21. № 4. С. 40-45.

УДК 621.357.7

Орлова К.А., Адудин И.А., Шелухин М.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИНОСОДЕРЖАЩЕГО ЛИГАНДА В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА СОСТАВ ЦИНК-НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА

Орлова Ксения Александровна – магистр 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; ksyusha-orlova-98@mail.ru.

Адудин Игорь Александрович – аспирант 4-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Шелухин Михаил Александрович – магистр 2-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии

Григорян Неля Сетраковна – кандидат химических наук, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрены щелочные электролиты на основе различных аминоксодержащих соединений для электрохимического осаждения покрытий сплавом цинк-никель на поверхность стальных изделий. Исследованы зависимости катодного выхода по току сплава и содержания никеля в покрытии от плотности тока. Изучено влияние концентрации ионов никеля в электролите на состав цинк-никелевого сплава. Выбран оптимальный состав и параметры электролита, из которого формируются полублестящие покрытия с содержанием никеля 12 – 15 %.

Ключевые слова: электроосаждение, сплав Zn-Ni, щелочной электролит, защита от коррозии, гальванотехника, обработка поверхности

THE INFLUENCE OF THE NATURE OF THE AMINE-CONTAINING LIGAND IN AN ALKALINE ELECTROLYTE ON THE COMPOSITION OF THE ZINC-NICKEL ALLOY

Orlova K.A., Adudin I.A., Sheluhin M.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

The article discusses alkaline electrolytes based on various amine-containing compounds for the purpose of electrochemical deposition of zinc-nickel alloy coatings onto the surface of steel products. The influence of the current density on the cathode current efficiency of the alloy and the nickel content in the coating has been investigated. The effect of the concentration of nickel ions in the electrolyte on the composition of the zinc-nickel alloy has been studied. The electrolyte with the optimal composition and parameters has been chosen, from which semi-bright coatings with the nickel content of 12 - 15% have been produced.

Key words: electrodeposition, Zn-Ni alloy, alkaline electrolyte, corrosion protection, electrotyping, surface treatment

Введение

В течение многих лет кадмиевые покрытия используются для защиты от коррозии. Кадмиевые покрытия формируются из токсичных цианистых электролитов и вызывают канцерогенный эффект, поэтому их использование ограничено [1]. Благодаря экологическим соображениям, токсичные кадмиевые покрытия в последнее время заменяются на покрытия из сплавов Zn-Ni, Zn-Co, поскольку они демонстрируют улучшенные химические свойства, а именно, высокую коррозионную стойкость, устойчивость во многих гидравлических жидкостях [2], и не подвергаются контактной коррозии при соприкосновении со сплавами алюминия. Покрытия сплавами цинк-никель и цинк-кобальт также отличаются хорошими механическими свойствами (высокая твёрдость и пластичность). Метод электроосаждения позволяет получать мелкокристаллическую структуру покрытий и имеет следующие преимущества: низкая себестоимость и высокая производительность по сравнению с методом напыления [3]. Электрохимическое осаждение

сплавов Zn-Ni привлекает большое внимание благодаря их применению в различных отраслях промышленности, к которым относятся нефтяная, газовая, аэрокосмическая промышленность, автомобилестроение и электроника. Во многих исследованиях сообщается об аномальном осаждении сплава цинк-никель, в котором менее благородный металл (Zn) осаждается предпочтительно [4-6]. Было установлено, что параметры процесса, такие как температура, pH, состав электролита, отвечают за нормальное и аномальное осаждение цинк-никелевого сплава [5]. Большинство работ посвящено определению характеристик и свойств покрытий сплавом Zn-Ni, таких как коррозионная стойкость, коэффициент трения и морфология поверхности [4,6-7].

В настоящее время для электроосаждения сплава цинк-никель в РФ находят практическое применение импортные технологии на основе щелочных электролитов с применением аминоксодержащих алифатических соединений, образующих прочный комплекс с ионами никеля [8]. На основе указанных

аминов изготавливают большой класс ингибиторов для борьбы с коррозией, которые замедляют скорость коррозии стали в широком диапазоне температур (20 – 90 °С) с высокой степенью защиты (более 93%).

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовали пластины из стали марки 08пс размером 2х2,5 см. Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок "ч", "чда" и дистиллированная вода. Катодный выход по току сплава определяли с помощью медного кулонометра. Химический состав покрытия исследовали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония). Определение качества покрытий проводилось с помощью угловой ячейки Хулла.

При выборе лиганда для разрабатываемого электролита исходили из того, что он должен образовывать более прочные комплексы с положительным компонентом сплава - никелем, чтобы его содержание в сплаве было невысоким, а точнее находилось в интервале (12-14%). Анализ литературы показал, что подходящими для щелочного электролита могут быть следующие лиганды: L10 (аминосодержащий органический лиганд, молекулярная масса которого не превышает 500 единиц), L15 (алифатический амин, молекулярная масса которого не превышает 1000 единиц), L20 (аминосодержащий лиганд, молекулярная масса которого не превышает 1500 единиц). При осаждении сплава цинк-никель из щелочного электролита никель будет разряжаться из аминного, а цинк - из цинкатного комплексов, при этом заряд никеля будет затруднен в большей степени, чем цинка, что позволит получать сплав требуемого состава.

Было исследовано 6 щелочных электролитов для электроосаждения цинк-никелевого сплава на основе различных аминсодержащих лигандов следующих составов моль/л:

1. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; L15 0,3.

2. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L15 0,3.

3. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; L20 0,3.

4. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L20 0,3.

5. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,06; L10 0,3.

6. Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L10 0,3.

Было выявлено, что содержание никеля в покрытии, полученном из электролита 1, составляет 15,5 – 33 %. При таком содержании никеля в покрытии стальная основа имеет только механический характер защиты, электрохимическую же защиту сталь утрачивает из-за сдвига потенциала сплава в более положительную область. Содержание никеля в сплаве резко снижается с увеличением катодной плотности тока от 0,2 до 0,5 А/дм². В

диапазоне плотностей тока 0,5 – 5 А/дм² наблюдается постоянство состава сплава (кривая 1 на рис. 1).

Из электролита 2 формируются покрытия с содержанием никеля от 14 до 19 %. В широком диапазоне плотностей тока (0,5 – 5 А/дм²) содержание никеля в сплаве составляет 14 – 15,5 % (кривая 2 на рис. 1), что обеспечивает как электрохимическую, так и механическую защиту стальной основы. Наблюдаемое постоянство состава сплава в широком диапазоне рабочих плотностей тока электролита является позитивным технологическим фактором, который обеспечивает равномерность химического состава сплава и, следовательно, его физико-механических свойств на поверхности изделия сложного профиля.

Из электролитов 3 и 4 образуются цинк-никелевые покрытия с содержанием никеля 12,5 – 20 %. С увеличением плотности тока содержание никеля в покрытии возрастает (кривые 3,4 на рис. 1). Оптимальное содержание никеля в покрытии (12-15 масс. %) достигается лишь в узком диапазоне плотностей тока 0,2 – 1 А/дм².

Содержание никеля в покрытии сплавом цинк-никель, полученном из электролитов 5-6, варьируется от 4,5 до 11 % (кривые 5,6 на рис. 1). При таком содержании никеля сплав обладает низкой коррозионной стойкостью, сопоставимой с цинковыми покрытиями.

Из данных, представленных на рисунке 1, можно заметить, что изменение концентрации ионов никеля в электролите влияет только на состав сплава, полученного из электролита на основе L15, с уменьшением концентрации ионов никеля в электролите, содержание никеля в сплаве также снижается на 3 – 4 %. На состав же сплавов, полученных из электролитов на основе L10 и L20, уменьшение концентрации ионов никеля в электролите влияния не оказывает.

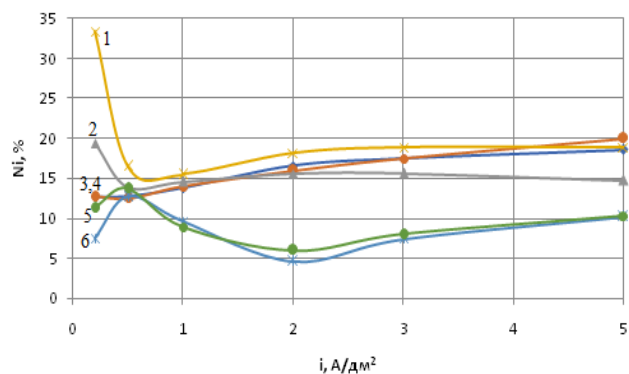


Рис. 1 Зависимость содержания никеля в покрытиях, полученных из электролитов на основе различных аминсодержащих соединений: L15 (1,2); L20 (3,4); L10 (5,6) и с различными концентрациями ионов никеля моль/л: Ni^{2+} 0,06 (1,3,5); Ni^{2+} 0,03 (2,4,6), от катодной плотности тока

Катодный выход по току сплава, полученного из электролита 1, составляет 36–85 %, из электролита 2 – 46-97 % в диапазоне катодных плотностей тока от 1 до 5 А/дм² (кривые 5,6 на рис. 2). На низких

плотностях тока наблюдается повышенное выделение водорода. С уменьшением концентрации ионов никеля в электролите катодный выход по току сплава повышается на 10-12 %. С увеличением плотности тока от 1 до 5 А/дм² выход по току сплава плавно снижается. Такой характер зависимости катодного выхода по току от плотности тока, способствует равномерности распределения покрытия по толщине на сложнопрофилированной основе.

Из графиков, приведённых на рисунке 2, видно, что выход по току сплава, полученного из электролита 3, составляет 34–96 %, из электролита 4 – 55–99 %, из электролитов 5,6 – 50–98 %.

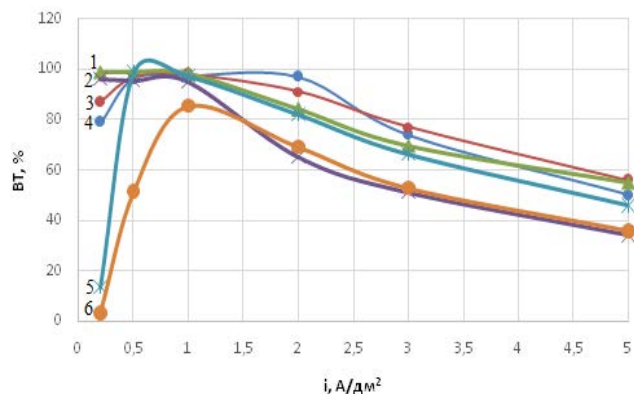


Рис. 2 Зависимость катодного выхода по току сплавов, полученных из электролитов на основе различных аминокислотосодержащих соединений: L20 (1,2); L10 (3,4); L15 (5,6) и с различными концентрациями ионов никеля моль/л: Ni^{2+} 0,06 (2,3,6); Ni^{2+} 0,03 (1,4,5), от плотности тока

Было выявлено, что с увеличением молекулярной массы лиганда в электролите внешний вид и качество покрытия сплавом цинк-никель улучшаются (таблица 1).

Таблица 1. Диаграмма качества покрытий сплавом Zn-Ni

Ni^{2+} , моль/л	L10	L15	L20
0,03			
0,06			

	- блестящие покрытия
	- полублестящие покрытия
	- матовые покрытия

Заключение

Таким образом, разработан щелочной электролит для электроосаждения гальванических защитно-декоративных покрытий из сплава цинк-никель на поверхность стали следующего состава моль/л: Zn^{2+} (в виде ZnO) 0,1; NaOH 2; Ni^{2+} (в виде $NiSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03; L15 0,3. Из указанного электролита при температуре 22 – 25 °С и pH 13-14 в широком диапазоне катодных плотностей тока 0,5–5 А/дм² формируются полублестящие цинк-никелевые покрытия с содержанием никеля 12 – 15 %, которое обеспечивает максимальную коррозионную стойкость покрытия с сохранением электрохимического характера защиты стальной основы.

Список литературы

- U. Heinrich, L. Peters, H. Ernst, S. Rittinghausen et al. Investigation of the carcinogenic effects of various cadmium compounds after inhalation in hamsters and mice // Exp Pathol. 1989. Vol. 37. P. 253–258.
- Баптишта Э., Прайкшат П., Рёш М., Серов А.Н. Защитные покрытия сплавом цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. № 1. С. 29-31.
- Y. Li, H. Jiang, D. Wang, H. Ge, Effects of saccharin and cobalt concentration in electrolytic solution on microhardness of nanocrystalline Ni–Co alloys // Surf Coat Technol. 2008. Vol. 202. P. 4952–4956.
- V.R Rao, K.V. Bangera, A.C. Hegde, Magnetically induced electrodeposition of Zn–Ni alloy coatings and their corrosion behaviors // J Magn Mater. 2013. Vol. 345. P. 48–54.
- T.V. Byk, T.V. Gaevskaya, L.S. Tsybulskaya, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings // Surf Coat Technol. 2008. Vol. 202. P. 5817–5823.
- O. Hammami, L. Dhouibi, E. Triki, Influence of Zn–Ni alloy electrodeposition techniques on the coating corrosion behavior in chloride solution // Surf Coat Technol. 2009. Vol. 203. P. 2863–2870.
- A.C. Lokhande, A. Shelke, P. T. Babar, J. S. Bagi et al. Studies on surface treatment of electrodeposited Ni–Zn alloy coatings using saccharin additive // J Solid State Electrochem. 2017. Vol. 21. P. 2725–2735.
- Brunner et al. Polymers having terminal amino groups and use thereof as additives for zinc and zinc alloy electrodeposition baths: pat. US 9322107 B2. United States. опубл. 26.04.2016. 15 p.

Панкратьева К.А., Зубкова О.С.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА САПОНИТОВЫХ РУД ЛОМОНОСОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЛМАЗОВ

Зубкова Ольга Сергеевна, кандидат технических наук, Факультет переработки минерального сырья;
e-mail: Churkina_OS@pers.spmi.ru

Панкратьева Ксения Алексеевна бакалавр 2 курса обучения, Факультет переработки минерального сырья;
e-mail: Kseniapank21001@mail.ru

Санкт-Петербургский Горный Университет, Санкт-Петербург, Россия.

В данной статье затрагивается переработка сапонитовой пульпы как глинистой основой для получения технических растворов. Рассматривается перспективность использования сапонитовой глины для буровых растворов.

Ключевые слова: хвостохранилища, пульпа, сапонит, буровые растворы

COMPLEX PROCESSING OF SAPONITE ORE OF THE LOMONOSOVSKY DIAMOND DEPOSIT

Zubkova Olga Sergeevna, Pankratieva Ksenia Alekseevna
Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russia.

This article deals with the processing of saponite pulp as a clay base for the production of technical solutions. The perspective of using saponite clay for drilling fluids is considered.

Key words: tailings, slurry, saponite, drilling fluids

Предприятие ПАО «Севералмаз» занимается разработкой месторождения алмазов на европейском севере России с 2005 года. Предприятие находится в отдаленном регионе, окруженном заповедными зонами, со слабой инфраструктурой. Содержание алмазов на месторождении составляет 0,000042% составляет минерал алмаз в 1 тонне руды, таким образом, предприятие производит по 99,000058 % сапонитовых отходов на каждую тонну обработанной руды, которые сбрасываются в хвостохранилище в виде пульпы.

Для обогащения алмазов обогатительной фабрике в среднем необходимо 2600 м³/ч свежей воды с нормативом твёрдого – 0,5 г/л, но из-за физико-химических и минералогических особенностей минерала сапонита (содержание которого в руде жерловой части достигает – 90% [1] и в отходах хвостохранилища – 30%). Структура минерала имеет отрицательно заряженные внешние узлы в слоях, что обуславливает хорошие сорбционные свойства, которые выражаются в большом содержании щелочно-земельных металлов в межслоевом пространстве, не позволяет достичь заданной нормы. Содержание твёрдого в оборотной воде после естественного отстаивания в чаше хвостохранилища и оборотная вода подаётся, особенно в зимний период, с содержанием твёрдого

150-200 г/л, что существенно снижает эффективность извлечения алмазов.

Следовательно, нужны технологии утилизации складированной пульпы и сгущения твёрдого в оборотной воде минеральными коагулянтами с последующей реализацией сгущённого продукта в качестве товарного продукта, т.е. переходить на комплексную переработку сапонитовой руды [2].

По проведённым исследованиям по выявлению минерального и химических составов пульпы, поступающей на хвостохранилище основную минеральную составляющую составляют следующие минералы: доломит – 20 масс. %, каолинит – 22 масс. %, сапонит – 45 масс. %, бейделлит - 14 масс. %.

Согласно химическому анализу в составе взвесей преобладающее большинство оксидов составляет масс. %: SiO₂ – 54; MgO – 26; Fe₂O₃ – 8; Al₂O₃ – 6; CaO – 3.

По полученным результатам можно сделать вывод, что сапонитовую пульпу можно использовать глинистой основой для получения технических растворов. В основном технические растворы, они же буровые растворы, имеют в своей основе бентонитовую глину, сравнительная характеристика двух глинистых основ представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика глинистых основ технических растворов

	Сапонитовая глина	Бентонитовая глина
Состав, группа	(Ca,Na) _{0,3} (Mg,Fe) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · 4H ₂ O Является разновидностью обширного семейства бентонитов и относится к группе монтморил-лонитов	Al ₂ [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ · nH ₂ O Принято называть тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 60-70 % из минералов группы монтмориллонита
Набухание	5,6-6,0%	5,1-5,8%
Удельный вес	2700-3150 кг/ м ³	2500 – 2760 кг/м ³
Пластичность	28,4%	42%
pH	6,5-7,0	6-9,5

Пластичность заключается в способности глины образовывать при связывании с водой тесто, которое под действием внешней нагрузки может оставаться неизменным после снятия нагрузки. Результатом взаимодействия глины и воды в буровом растворе является увеличение количества воды, объема частиц и давления, что также приводит к разрушению структуры частиц глины. В совокупности именуемые «набуханием глины». [4].

Для подтверждения данного утверждения был проведён ряд опытов по основным показателям буровых растворов. Для исследования была взята сапонитовая пульпа с различным содержанием твёрдого без добавления ингибиторов (холостой опыт), наиболее подходящий для использования в качестве бурового раствора значения холостого опыта представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Результаты опытов сапонитовой основы бурового раствора

Наименование опыта	88 г/л твёрдого в пульпе	100 г/л твёрдого в пульпе
Плотность	1,055 г/см ³	1,06 г/см ³
СНС, СНС10	1\2 Па	1\2 Па
Динамическая вязкость	1 Па*с	4 Па*с
Пластическая вязкость	4	3
Условная вязкость	18 с	20 с

На основании полученных показателей теоретически можно рекомендовать сапонитовую пульпу, поступающую на хвостохранилище и очищенную от песков в качестве основы бурового раствора.[5]

Одним из основных показателей бурового раствора является СНС - статическое напряжение сдвига. Оно характеризует прочность конструкции и определяет способность промывочной жидкости удерживать частицы разрушенной породы и пузырьки газа во взвешенном состоянии, проникать в трещины и поры горных пород и оставаться там под действием нагрузок [4]. Для увеличения значения СНС в буровой раствор добавляют жидкое стекло в количестве до 3-5% по объему, что значительно увеличивает его вязкость и ограничивает СНС. Поваренная соль также используется для увеличения СНС буровых растворов.[5]

За 2020 год в пруд-отстойник было уложено суммарно 32,83 млн. тонн или 25,58 млн. м³ пульпы.

Стоимость 1 тонны сапонита составляет 6118,89 руб./т, цены посчитаны на основе процентного содержания сапонита в сапонитовой муке (65% содержится в 1 тонне сапонитовой муки стоимостью 3500 гривен). Исходя из расчётов, стоимость сапонита, полученного из пульпы для дальнейшего использования для бурового раствора, будет составлять 6118,89 руб\т. * 32,83 млн. т.

За 2020 год в пруд-отстойник было уложено суммарно 32,83 млн. тонн или 25,58 млн. м³ пульпы. Стоимость 1 тонны сапонита составляет 3465,00 руб./т, цены посчитаны на основе стоимости бентонита, используемого для бурового раствора. Исходя из расчётов, стоимость сапонита, полученного из пульпы для дальнейшего использования для бурового раствора, будет составлять 3465,00 руб\т. * 32,83 млн. т.

Список литературы

1. Вержак, В.В. Сапонит из месторождения алмазов им. М.В. Ломоносова/ В.Н. Аполлонов, В.В. Вержак, К.В. Гаранин, В.К. Гаранин, Г.П. Кудрявцева, В.Г. Шлыков//Геология и разведка. - 2003.- № 3. – С. 64-73.
2. Алексеев, А.И., Зубкова, О.С., Полянский, А.С. Усовершенствование технологии обогащения сапонитовой руды в процессе добычи алмазов. / Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2020. Т. 205, №1, -С. 74 - 80. DOI: 10.17213/1560-3644-2020-1-74-80
3. Шаляпин Д. В., Бакирова А.Д., Двойников М. В. Исследование вязкоупругих составов в качестве жидкости глушения скважин / Тюменский индустриальный университет. 2018. -С. 136-140
4. Облицов А.Ю. Утилизация отходов обогащения алмазоносной руды месторождения имени М В . Ломоносова : дис. ... канд. техн. наук : 25.00.36 / Облицов Антон Юрьевич ; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования национальный минерально-сырьевой университет «Горный». — Санкт-Петербург, 2012. — 162 с.
5. Двойников, М.В. Разработка вязкоупругих систем и технологии изоляции водоносных горизонтов с аномальными пластовыми давлениями при бурении нефтегазовых скважин / М.В.Двойников, В.Н.Кучин, М.Ш.Минцаев// Записки Горного института. 2021. Т. 247. - С. 57-65. DOI:10.31897/PMI.2021.1.7

УДК 006.02; 81.25

Резчикова П.С., Дунаева Д.Д., Шепелев Д.А., Невмятуллина Х. А.

ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПЕРЕВОДОВ СТАНДАРТОВ

Резчикова Полина Сергеевна, бакалавр 3 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга, e-mail: polinarezchikova@yandex.ru

Дунаева Дарья Дмитриевна, бакалавр 3 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга

Шепелев Даниил Аркадьевич, бакалавр 3 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна, к. т. н., доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

В работе рассмотрены методы улучшения качества перевода стандартов. Был поднят вопрос о том, что переводы стандартов должны соответствовать определенным требованиям. Следует отметить, что некачественный перевод является проблемой не только для стандартов, но и для других видов нормативно-технической документации. Для решения этого вопроса разрабатываются стандарты. Росстандарт не занимается переводами, поэтому эта работа переводчиков, которые обязательно должны обладать базовыми знаниями в области стандарта. На основании проделанной работы сделан вывод: вопрос качественного перевода не закрыт и требует решения в ближайшее время.

Ключевые слова: стандарты, улучшение качества переводов, переводы стандартов ИСО.

WAYS TO IMPROVE THE QUALITY OF STANDARDS TRANSLATIONS

Rezchikova P.S., Dunaeva D.D., Shepelev D.A., Nevmyatullina Kh.A.*

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

The paper discusses methods for improving the quality of translation of standards. The question was raised that translations of standards should meet certain requirements. It should be noted that low-quality translation is a problem not only for standards, but also for other types of normative and technical documentation. Standards are being developed to address this issue. Rosstandart is not involved in translations so this work is a job of translators who must have basic knowledge of the standard. On the basis of the work carried out it was concluded that the issue of high-quality translation is not closed and requires a solution in the near future.

Keywords: Standards, improvement of the quality of translations, translations of ISO standards.

Введение

В современном мире широко распространена практика интеграции зарубежного опыта в различные сферы жизни. Международные стандарты нашли свое применение на практике в российских организациях, позволяя им документально подтвердить соответствие мировым нормам. На первый план выходит проблема качественного перевода документации на русский язык.

Техническая документация особо остро требует качественного перевода, который бы наиболее полно отражал их смысл. Одним из важнейших параметров для таких документов является обеспечение безопасности для человека и окружающей среды. При искажении смысла таких стандартов могут возникнуть непоправимые последствия. Поэтому специальные переводчики так важны в этой сфере [1]. Цель работы — рассмотреть проблему перевода и возможные пути ее решения.

Основные ошибки при переводе документации

Переводы стандартов должны соответствовать требованиям, из которых ключевыми являются: в переводе стандарта не допускается искажение текста, русифицированный стандарт должен быть идентичен оригиналу. Наиболее часто встречающиеся ошибки заключаются в нарушении этого правила. Исключение ключевых фрагментов, размытие текста, искажение таблиц и формул — итоги пренебрежения требований перевода. Примером некачественного перевода является стандарт ISO 45001:2018. При переводе данного стандарта организацией ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» экспертами [2] было выявлено более сотни несоответствий. В таблице 1 приведено несколько пунктов оригинального текста данного стандарта и как его перевела ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ».

Таблица 1. Расхождение смысла при переводе стандарта ISO 45001:2018

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»	ISO 45001:2018
<p>Значение консультации и участия неадминистративных работников предполагает обращение к работникам, осуществляющим производственную деятельность, но исключает, например, менеджеров, связанных с трудовой деятельностью или другими факторами в организации.</p> <p><i>Перевод автора [2]:</i> Положения, подчеркивающие важность консультаций с рядовыми сотрудниками и их участие, ориентированы на тех лиц, которые осуществляют трудовую деятельность (физический труд), но это не предполагает исключения из данного перечня, например, руководителей, на которых оказывают воздействие эта трудовая деятельность или другие факторы в организации</p>	<p>Emphasizing the consultation and participation of non-managerial workers is intended to apply to persons carrying out the work activities, but is not intended to exclude, for example, managers who are impacted by work activities or other factors in the organization.</p>
<p>Организация должна разработать, внедрить и поддерживать процесс(ы), которые требуются при подготовке к чрезвычайным (аварийным) ситуациям и реагировании на них, как указано в 6.1.2.1</p> <p><i>Перевод автора [2]:</i> Организация должна создать, применять (использовать) и поддерживать в работоспособном состоянии процесс(ы), необходимые для подготовки к потенциально возможным аварийным ситуациям, которые выявлены в соответствии с 6.1.2.1, и реагирования на них</p>	<p>The organization shall establish, implement and maintain a process(es) needed to prepare for and respond to potential emergency situations, as identified in 6.1.2.1</p>

Таким образом, в первом случае при переводе с английского языка смысл текста искажен с точностью до наоборот, а во втором случае допущены элементарные ошибки, недопустимые для профессионального переводчика, а также говоря об аварийных ситуациях оригинал стандарта ничего не упоминает о реагировании на них.

В качестве другого примера недобросовестного перевода стандарта можно привести PAS 99:2006 и идентичный ему ГОСТ Р 53893-2010. В данном случае переводчики неверно перевели название международного стандарта

Таблица 2. Расхождение смысла при переводе стандарта PAS 99:2006

ГОСТ Р 53893-2010	PAS 99:2006
<p>Руководящие принципы и требования к интегрированным системам менеджмента</p> <p><i>Перевод автора [3]:</i> Детализация требований к общей системе менеджмента как основы для интеграции</p>	<p>Specification of common management system requirements as a framework for integration</p>

Изменение направленности наименования стандарта опасно тем, что он будет восприниматься как требования к интегрированной системе менеджмента, используемые для сертификации таких систем. Настоящее предназначение совсем иное: подсказать организациям методически верные основы результативной интеграции различных систем менеджмента.

Возможные пути решения проблемы некачественных переводов

Некачественный перевод является проблемой не только для стандартов, но и для других видов нормативно-технической документации. На данный момент вопросом повышения качества занимаются

разными методами. Например, в 2017 году был принят стандарт [5], выдвигающий требования к вербальному оформлению перевода эксплуатационной документации на изделия авиационной техники. Данный документ поможет избежать ошибок, которые могли бы привести к фатальным последствиям. Разработка подобных стандартов в иных областях содействовала бы повышению качества переводов.

На сегодняшний день Росстандарт не занимается переводами стандартов, передает эту работу в разные частные компании, что не дает уверенности в компетентности ответственных за перевод лиц. Этот пункт очень важен, потому что в каждой области

науки существуют характерные только для нее слова и аббревиатуры. Так, например, PBS может означать как фосфатно-солевой буфер (phosphate-buffer saline), так и программу обеспечения производственной базы (production base support), и Государственную службу радиовещания в США (Public broadcasting service). Если в данном случае переводчик может обратить внимание на контекст, то расшифровать qRT-PCR (полимеразная цепная реакция (ПЦР) реального времени) сможет только человек, сведущий в области биохимии и микробиологии. Поэтому важно, чтобы переводчики обладали базовыми знаниями в области стандарта. Некоторые конструкции не имеют прямого перевода, что может затруднить работу над стандартом. Существуют также слова, которые могут иметь несколько смысловых значений, что при отсутствии должного внимания может исказить содержание стандарта. Например, run можно перевести как: запустить, управлять, баллотироваться; или standard может означать эталон, пробу или курс.

Следующим методом борьбы с некачественным переводом на русский язык служит установление ответственности сторон, то есть заказчика, внешнего и внутреннего поставщика переводческих услуг, а также применение процессного подхода [5], являющегося частью TQM (Total Quality Management) – Всеобщего менеджмента качества, в организации, оказывающей переводческие услуги, а также формирование риск-ориентированного подхода. Данный метод тесно связан с циклом PDCA. Он очень эффективен, так как позволяет более оперативно решать возникающие вопросы и воздействовать на результат. Риск-ориентированный подход минимизирует факторы, приводящие к незапланированным результатам, негативным последствиям.

Стандарты ИСО, как правило, издаются на английском языке, но, в Международной организации стандартизации (ISO) официальными языками являются также французский и русский. Если бы международные стандарты выпускались и на русском языке, это могло бы окончательно искоренить проблему некачественного перевода. Такой прецедент был установлен в октябре 2020 года, когда ISO выпустила стандарт [ISO 6707-1:2020], опубликованный на двух языках: на русском и

английском. В России уже одобрили его аналог [6], который вступит в силу с 01.06.2021. Этот случай не был бы возможен без активного участия российской стороны в разработке. При должном внимании к выпускаемым в ISO стандартам со стороны представителей России такие случаи могут стать обычной практикой.

Заключение

В заключении следует отметить, что вопрос качественного перевода до сих пор остается открытым и требует решения в кратчайшие сроки. «Дорожная карта развития стандартизации РФ до 2027 года» [7] ставит задачу расширения областей влияния отечественных специалистов в международных организациях, что будет способствовать разработке и изданию стандартов на русском языке. Еще одним мероприятием в дорожной карте числится создание Национального института стандартизации. Наличие в институте компетентного штата, профессионально занимающегося переводами стандартов, в значительной мере обеспечит решение проблемы некачественного перевода на русский язык.

Список литературы

1. Коршунова К. И., Бабанина Е. Ю., Кузнецова Т. И. «Трудности перевода научно-технической литературы» // Успехи химии и химической технологии. Том XXXIV. - 2020. - №10. – с.76-78.
2. В. А. Качалов «ПСЕВДОРУССКИЙ ПЕРЕВОД СТАНДАРТА ISO 45001:2018» // Методы менеджмента качества, 2019, №4.
3. В. А. Качалов. Качество перевода стандартов: ситуацию надо менять // Стандарты и качество, 2012, №11.
4. ГОСТ Р ИСО 50001-2012. Системы энергетического менеджмента.
5. ГОСТ Р 58049-2017. Национальный стандарт РФ. Перевод эксплуатационной документации на изделия авиационной техники с/на иностранные языки. Общие положения.
6. ГОСТ Р 58033-2017. Здания и сооружения. Словарь. Часть 1. Общие термины
7. План мероприятий ("дорожная карта") развития стандартизации в Российской Федерации на период до 2027 года]. Письмо Правительства РФ от 15 ноября 2019 года N ДК-П7-9914

УДК 517.518

Скрипаченко М.П., Корельштейн Л.Б., Гартман Т.Н.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИКУБИЧЕСКОЙ ИНТЕРПОЛЯЦИИ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ И ГИДРАВЛИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Скрипаченко Мария Павловна, аспирантка 2 курса факультета цифровых технологий и химического инжиниринга; e-mail: marskrip@list.ru

Корельштейн Леонид Бенционович, к.ф.-м.н, доцент

Гартман Томаш Николаевич, д.т.н, профессор

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

В данной статье предлагается использовать бикубическую сплайн-интерполяцию при обработке данных термодинамических библиотек. Проведена проверка данного метода на различных веществах. Полученные результаты хорошо аппроксимируют данные из термодинамической библиотеки.

Ключевые слова: термодинамическая библиотека, интерполяция, бикубический сплайн, узлы интерполяции, *spline*, *makima*

USING BICUBIC INTERPOLATION TO OPTIMIZE THE HYDRAULIC AND THERMAL REAL GAS AND LIQUID FLOW ANALYSIS

Skrpachenko Maria Pavlovna, Korelstein Leonid Bentsionovich, Gartman Tomash Nikolaevich.

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

This article proposes to use bicubic spline interpolation while processing of thermodynamic data libraries. The proposed method has been verified on different substances. Estimated data results are consistent with thermodynamic library.

Keywords: thermodynamic library, interpolation, bicubic spline, interpolation nodes, spline, makima

Введение

При проектировании и реконструкции объектов различных отраслей промышленности, для расчета трубопроводов, тепловых и инженерных сетей, объектов в энергетике, нефтепереработке, нефтехимии, необходимо выполнять многочисленные гидравлические и тепловые расчеты, моделирование сложных технологических процессов, расчеты систем аварийного сброса. Данные вычисления выполняются специализированными программами, такими, как программы «Гидросистема», «Предклапан» и др. При подобных расчетах необходимо многократно вычислять термодинамические и транспортные физических свойства (ТФС), а также проводить расчет фазового равновесия (ФР) различных фаз, при меняющихся в процессе расчета параметрах. Существует множество соответствующих программ (термодинамических библиотек) для нахождения теплофизических свойств и фазовых равновесий (ТФС и ФР). Примерами таких программ являются библиотеки «СТАРС» компании НТП Трубопровод, «Simulis Thermodynamics» компании ProSim, GERG-2008, разработанная доктором-инженером профессором В. Вагнером и его коллегами в Институте EMU.

Количество обращений к данным библиотекам в процессе расчета обусловлено сложностью рассчитываемого трубопровода, поставленной задачей, сложностью состава сырья и используемой термодинамической модели. Их число может доходить до нескольких десятков тысяч, следовательно, значительно падает скоростей самих гидравлических и тепловых расчетов, поскольку расчеты ТФС и ФР могут быть весьма вычислительно затратными. В силу этого существует большая необходимость рационализировать данный процесс путем оптимизации количества запросов к библиотекам.

Нами предлагается замена многочисленных запросов на интерполяционные расчеты по небольшому числу заранее полученного набора точек с рассчитанными теплофизическими свойствами.

Данная методология может найти эффективное применение при расчетах изотермического течения жидкости (газа), гидравлического и теплового расчета течения жидкости (газа), изотермического и неизомермического расчета многофазного течения с массообменом между фазами и без него.

По результатам, полученных ранее [1], применение кубической интерполяции при зависимости от одного параметра (например, для однокомпонентного продукта на линии насыщения) оказалось эффективным, так как относительные погрешности были в допустимых пределах.

В данной статье предметом обсуждения будет использование бикубической сплайн-интерполяции для определения ТФС реальных газов и жидкостей в зависимости от температуры и давления. Подобные расчеты применяются также при определении поправок на вязкость для кривых насосов, расчета гидроудара, определения чисел Рейнольдса и Грасгофа, диагностики вскипания и кавитации и др. Пример использования двумерной сплайн-интерполяции в иной, но схожей задаче расчета давления насыщенных паров в зависимости о давления и процентного содержания компонента можно найти в [2]. (См. также [3] относительно использования билинейной интерполяции).

Рассматривались бикубические сплайны двух типов:

- Натуральные бикубические сплайны [4]
- Эрмитовы бикубические сплайны, с расчетом производных в узлах модифицированным методом Akima [5]

А priori можно ожидать, что натуральные бикубические сплайны (дающие дважды дифференцируемую гладкую интерполяцию) обеспечивают весьма высокую точность интерполяции для плавно и равномерно меняющихся в области интерполяции свойств (математическая оценка точности бикубических сплайнов исследована в работе [6]). Однако они не являются локальными, и могут порождать осцилляции при интерполяции функций, меняющихся неравномерно в области интерполяции. В этом случае применение локальных бикубических сплайнов, сохраняющих форму (например, модифицированных сплайнов Akima), может иметь преимущества.

Главным критерием интерполяции в задаче расчета набора термодинамических свойств и фазовых равновесий является требуемая относительная погрешность свойств.

Использованные инструменты и результаты

Для моделирования были использованы данные таких термодинамических библиотек, как «СТАРС» и «Simulis Thermodynamics». Исследования по применению двумерной интерполяции проводились на базе индивидуальных веществ: метан, этан, пропан, ацетилен, азот, водород, диоксид углерода, нитробензол в жидкой и газовой фазах (в дальнейшем планируется также провести аналогичные исследования для многокомпонентных смесей – хотя и нет особых оснований ожидать для них иных результатов). Были рассмотрены несколько областей фазовой диаграммы каждого из компонентов, а именно докритическая жидкость, докритический газ и сверхкритическое состояние вещества. Для жидкости при докритическом давлении приведенное давление в среднем для всех веществ изменялось в диапазоне от 0.41 до 0.85, диапазон приведенных температур изменялся от 0.6 до 0.75. Для докритического газ диапазон приведенных давлений изменялся 0.01 до 0.3, диапазон температур – от 0.7 до 0.9. Для сверхкритического состояния вещества приведенное давление изменялось в диапазоне от 1.03 до 1.80, диапазон приведенных температур изменялся от 1.2 до 1.8.

Таблица 1. Относительные погрешности для докритической жидкости для 4 и 10 точек с применением метода «spline» и «makima»

Вещество	Свойство	Относительная погрешность, %			
		Spline 4 точки	Spline 10 точек	Makima 4 точки	Makima 10 точек
Азот	Изобарная теплоемкость	0.108768	0.002571	0.186415	0.015919
Азот	Изохорная теплоемкость	0.001894	0.000230	0.003650	0.000321
Азот	Показатель адиабаты	0.998813	0.754611	0.783002	0.776593
Азот	Теплопроводность	0.166087	0.106901	0.118816	0.095608
Азот	Динамическая вязкость	0.555461	0.626265	0.657662	0.508715
Азот	Плотность	0.017480	0.000406	0.041393	0.002350
Азот	Коэффициент сжимаемости	0.831730	0.682189	0.737222	0.660667
Азот	Скорость звука	0.014461	0.000388	0.039318	0.002023
Азот	Коэффициент Джоуля-Томсона	1.678700	0.715117	3.433717	0.705190
Азот	Коэффициент изобарного расширения	0.556599	0.188369	0.537061	0.156257
Азот	Энтродия	0.005833	0.000441	0.016088	0.001012
Азот	Энтальпия	0.006790	0.000434	0.015050	0.000962

Для гидравлического и теплового расчета необходимы следующие ТФС: изобарная и изохорная теплоемкости, вязкость, теплопроводность, плотность (либо коэффициент сжимаемости), энтропия, энтальпия, коэффициент Джоуля-Томсона, показатель адиабаты скорость звука, коэффициент изобарного расширения.

Для анализа полученных данных термодинамических библиотек использовался пакет прикладных программ MATLAB. Были использованы два метода: это натуральный сплайн - функция «spline» и функция «makima» - кусочно-бикубической интерполяции Эрмита модифицированным методом Akima. Данные функции получают на входе узлы интерполяции, значения в них и точки, в которых необходимо определить значения свойств с помощью предложенных методов, на выходе имеются интерполяционные данные по промежуточным точкам.

Для поиска оптимального количества точек были взяты данные по 4 и 10 узлам интерполяции для каждого из параметров, давления и температуры. На данном этапе исследования нами анализировалась равномерная сетка по логарифмам приведенных давления и температуры. На выходе получалась сетка из 9 и 81 прямоугольников. В каждом из них бралось еще по 4 точки для расчета относительной погрешности. Максимальная относительная погрешность интерполяции оценивалась как

$$\delta(p) = \max\left(\frac{|P(\text{исх.}) - P(\text{инт.})|}{|P(\text{инт.})|}\right) * 100\%,$$

где $P(\text{исх.})$ – вектор исходных данных, рассчитанных термодинамической библиотекой.

$P(\text{инт.})$ – вектор параметров, рассчитанных посредством интерполяции.

Рассмотрим данные по относительным погрешностям, полученные после интерполяции на примере азота в области докритической жидкости, представленных в таблице 1, докритического газа (таблица 2), сверхкритического газа (таблица 3).

Таблица 2. Относительные погрешности для докритического газа для 4 и 10 точек с применением метода «spline» и «makima»

		Относительная погрешность, %			
Вещество	Свойство	Spline 4 точки	Spline 10 точек	Makima 4 точки	Makima 10 точек
Азот	Изобарная теплоемкость	263.93	1.91	3.62	0.39
Азот	Изохорная теплоемкость	4.12	0.16	0.21	0.03
Азот	Показатель адиабаты	274.34	2.01	3.70	0.40
Азот	Теплопроводность	0.40	0.43	0.38	0.35
Азот	Динамическая вязкость	30.52	4.98	1.69	0.93
Азот	Кинематическая вязкость	509.82	146.28	1579.37	575.94
Азот	Плотность	5985.70	154.77	191.84	16.25
Азот	Коэффициент сжимаемости	41.36	1.28	1.54	0.24
Азот	Скорость звука	16.17	0.70	0.87	0.14
Азот	Коэффициент Джоуля-Томсона	40.98	1.30	1.83	0.21
Азот	Коэффициент изобарного расширения	822.99	8.74	8.23	1.00

Проведя статистический анализ относительных погрешностей в ситуации с жидкостью, пришли к выводу, что для некоторых свойств целесообразнее использовать метод «makima», например, для теплопроводности, скорости звука, динамической и кинематической вязкостей и т.д. Это говорит о более точном подходе данного метода по сравнению с методом «spline» для жидкостей. Для сверхкритического газа, напротив, метод «spline» оказался более точным, чем «makima». Более интересный случай получился у докритического газа, максимальные погрешности в некоторых случаях оказались очень значительными. Поэтому пришлось прибегнуть к интерполяции не величины не самого свойства, а его логарифма, что позволило значительно уменьшить погрешность расчётов (таблица 4). Как видим, плотность газа предпочтительно рассчитывать

через коэффициент сжимаемости, который интерполируется с гораздо большей точностью.

Также для более наглядного представления были построены графики всех свойств. С помощью графиков проводился анализ значительного изменения свойств, это было связано с приближением к критической точке. Тем самым регулировались диапазоны приведенных параметров, так как данная область требует особого внимания. Некоторые свойства сильно изменялись в зависимости от независимых переменных. На рисунках представлены график зависимости кинематической вязкости в докритическом газе на примере водорода (Рис. 1) и график зависимости коэффициента Джоуля-Томсона нитробензола в докритической жидкости (Рис. 2) в зависимости от натурального логарифма приведенных давлений-температур.

Таблица 3. Относительные погрешности для сверхкритической области для 4 и 10 точек с применением метода «spline» и «makima»

		Относительная погрешность, %			
Вещество	Свойство	Spline 4 точки	Spline 10 точек	Makima 4 точки	Makima 10 точек
Азот	Изобарная теплоемкость	2.364164	0.154807	3.753168	0.456720
Азот	Изохорная теплоемкость	0.134695	0.007087	0.264054	0.027585
Азот	Показатель адиабаты	2.053888	0.133959	3.281315	0.395628
Азот	Теплопроводность	0.508370	0.441109	0.471263	0.437936
Азот	Динамическая вязкость	0.698000	0.701838	0.697924	0.688952
Азот	Кинематическая вязкость	0.970739	0.761721	1.657330	0.674063
Азот	Плотность	1.119571	0.062364	2.110297	0.221463
Азот	Коэффициент сжимаемости	0.302509	0.014174	0.709185	0.070266
Азот	Скорость звука	0.448576	0.032451	0.642556	0.085057
Азот	Коэффициент Джоуля-Томсона	1.763643	0.090050	3.160668	0.445265
Азот	Коэффициент изобарного расширения	3.691471	0.872209	5.914960	0.876726
Азот	Энтальпия	0.179690	0.009721	0.377172	0.037790
Азот	Энтальпия	0.261088	0.014127	0.575214	0.055038

Таблица 4. Относительные погрешности для докритического газа для 4 и 10 точек с применением метода «spline» и «makima» логарифмированных исходных данных

		Относительная погрешность, %			
Вещество	Свойство	Spline 4 точки	Spline 10 точек	Makima 4 точки	Makima 10 точек
Азот	Изобарная теплоемкость	1.329733	0.071578	2.425644	0.265368
Азот	Изохорная теплоемкость	0.118981	0.006277	0.241045	0.025041
Азот	Показатель адиабаты	1.234460	0.066826	2.220782	0.245977
Азот	Теплопроводность	0.497684	0.440482	0.472372	0.438673
Азот	Динамическая вязкость	0.690822	0.699936	0.815392	0.692387
Азот	Кинематическая вязкость	0.824554	0.750164	1.528955	0.673944
Азот	Плотность	0.532061	0.028671	1.099516	0.116723
Азот	Коэффициент сжимаемости	0.528958	0.028517	1.046938	0.115606
Азот	Скорость звука	0.483555	0.033244	0.696153	0.087192
Азот	Коэффициент изобарного расширения	1.289950	0.843235	2.545779	0.819477
Азот	Изотермический коэффициент сжимаемости	1.571707	0.724012	1.498893	0.680902

На рис. 3 показан график зависимости коэффициента изобарного расширения пропана от натурального логарифма приведенных давлений-температур в сверхкритическом состоянии.

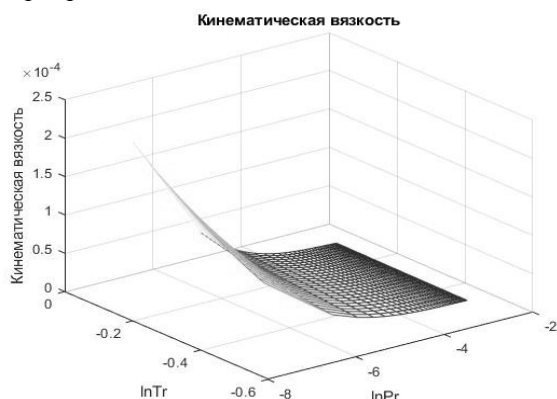


Рис. 1. График зависимости кинематической вязкости водорода от (lnPr; lnTr) в докритическом газе

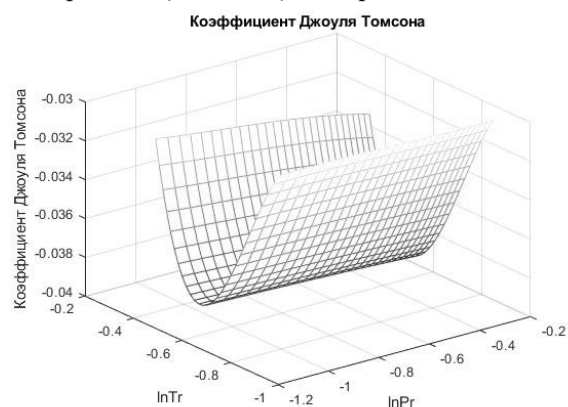


Рис. 2. График зависимости коэффициента Джоуля-Томсона нитробензола от (lnPr; lnTr) в докритической жидкости.

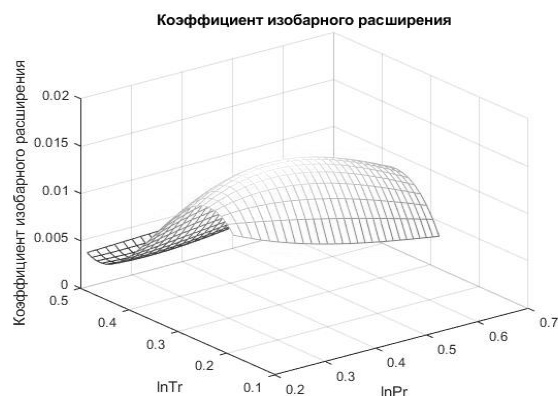


Рис. 3. График зависимости коэффициента изобарного расширения пропана от (lnPr; lnTr) в сверхкритическом состоянии

Не смотря на значительные изменения зависимых параметров, их интерполяция имеет приемлемую относительную погрешность. В случае коэффициента Джоуля-Томсона и коэффициента изобарного расширения погрешность составляет 0.33% и 0.67%, а для кинематической вязкости водорода – 11.44%. Если в последнем случае интерполировать логарифм кинематической вязкости, то погрешность падает до 1.5%

Выводы

1. Применение бикубических сплайнов позволяет интерполировать ТФС реальных газов и жидкостей с высокой точностью в широких областях изменения давления и температуры на основе сравнительно небольшого (от нескольких десятков до 100) количества узлов интерполяции. В большинстве случаев натуральные сплайны дают несколько лучшую точность по сравнению с модифицированными сплайнами Akima, однако при приближении к критической точке и других случаях, когда изменение интерполируемой величины сильно

неравномерно, применение последних, а также интерполяция логарифма величины свойства может существенно повысить точность интерполяции.

Авторы выражают благодарность Тимошкину Алексею Ивановичу за ценные советы при планировании исследования и рекомендации при написании программы на языке MatLab.

Список литературы:

1. Скрипаченко М.П., Корельштейн Л.Б. Использование кубической интерполяции для ускорения тепловых и гидравлических расчётов: Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 6 (229). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 175 с.

2. István Szalkai, Attila Sebestyén, Biancamaria Della-Vecchia, Tamás Kristóf, László Kótai, and Ferenc Bódi. Comparison of two variable interpolation methods for predicting the vapour pressure of aqueous glycerol solutions. *Hungarian Journal of Industry and Chemistry*, 2015, Vol.43(2), pp.67-71.

3. H. H. Nguyen and M. A. Martin NASA Marshall Space Flight Center Huntsville, AL. An interpolation method for obtaining thermodynamic properties near saturated liquid and saturated vapor lines. Marshall Space Flight Center, 2004.

4. Splines and Pchips. Cleve's Corner: Cleve Moler on Mathematics and Computing Scientific computing, math & more. [Электронный ресурс]. https://blogs.mathworks.com/cleve/2012/07/16/splines-and-pchips/?s_tid=blogs_rc_1 (дата обращения: 20.05.2021).

5. Makima Piecewise Cubic Interpolation. Cleve's Corner: Cleve Moler on Mathematics and Computing Scientific computing, math & more. [Электронный ресурс]. – <https://blogs.mathworks.com/cleve/2019/04/29/makima-piecewise-cubic-interpolation/#d9a97978-0b09-4a1f-a6a5-504d088631d0> (дата обращения: 20.05.2021).

6. C. A. Hall, natural cubic and bicubic spline interpolation. *SIAM J. Numer. Anal.* Vol. 10, No. 6, December 1973, pp. 1055-1060.

УДК 66.048.3:004.942

Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А. С.

ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЙ СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Владимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

Асеев Кирилл Михайлович – ведущий инженер кафедры информатики и компьютерного проектирования; vipertree@gmail.com;

Павлов Александр Сергеевич – старший преподаватель кафедры информатики и компьютерного проектирования; ap@tsys.pw;

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

В настоящей работе проведён аналитический обзор существующих технологий синтетического жидкого топлива из природного газа. Изучены процессы синтеза Фишера-Тропша, химическая схема и технологическое оформление некоторых производств, а также проведена их сравнительная характеристика. На основе проведённого анализа установлено, что несмотря на разработанные новые технологии, большинство действующих производств используют традиционные методы получения фракций синтетической нефти.

Ключевые слова: синтетическое жидкое топливо, реактор, технология, риформинг, ректификационная колонна

REVIEW OF THE TECHNOLOGIES OF THE OBTAINING SYNTHETIC LIQUID FUEL FROM THE NATURAL GAS

Sovetin F.S.¹, Gartman T.N.¹, Pankrushina A.V.¹, Aseev K.M.¹, Pavlov A.S.¹

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

In this article the analytical review of existing technologies of the synthetic liquid fuels from the natural gas was realized. The processes of the synthesis Fischer-Tropsch, the chemical scheme and technological design of some industries are studied, and their comparative characteristics are also carried out. Based on the analysis carried out, it was found that, despite the developed new technologies, most of the existing production facilities use traditional methods for obtaining fractions of synthetic oil.

Key words: synthetic liquid fuel, reactor, technology, reforming, distillation column

Введение

Современные тенденции мировой экономики таковы, что цены на нефть пусть с небольшими колебаниями, но постоянно растут. Кроме того, наращивание запасов нефти происходит за счет месторождений, отличающихся более сложными геологическими и экономическими условиями. Большинство стран-импортеров нефти привязаны к поставкам из стран-членов ОПЕК, часть из которых далеки от стабильности. Вышеуказанные предпосылки способствуют росту издержек на добычу и транспортировку нефти и порождают значительные риски; при этом по прогнозу Международного энергетического агентства объем мирового потребления нефти будет увеличиваться. Стоит отметить, что во многих странах мира резко возросли требования к качеству топлив с точки зрения их экологической безопасности. В сложившихся условиях российским энергетическим компаниям стоит обратить свое внимание на возможности производства синтетических жидких топлив (СЖТ).

Существует множество технологий преобразования газа (gas to liquids, GTL), угля (coal to liquids CTL) или биомассы (biomass to liquids BTL) в жидкости. Накопленный опыт использования таких технологий в других странах и особенно динамика ввода новых мощностей позволяет сделать определенные выводы и прогнозы потенциала их применения, как в мире, так и в России [1].

Анализ технологий синтетического жидкого топлива из природного газа

Постоянно растущий в мире спрос на моторное топливо, повышение требований к его качеству и прогнозируемое истощение нефтяных запасов заставляют производителей работать над совершенствованием технологий переработки сырья и возможностями использования новых его видов. Одной из наиболее перспективных в настоящее время является технология GTL (Gas to liquid – газ в жидкость) – процесс преобразования метана в жидкие углеводороды, причём источниками метана могут быть и твёрдое топливо (уголь), и природный газ, как свободный, так и попутный нефтяной [2].

Производство синтетического топлива развивалось медленно, поскольку оно было весьма дорогим, существенно дороже, чем топливо природного происхождения. Однако некоторые компании, прежде всего, конечно, транснациональные нефтегазовые корпорации, вели исследования в этой области. На рынке GTL значительную роль играют компании Sasol (ЮАР), Royal Dutch/Shell, Exxon Mobil, Syntroleumtech, ConocoPhillips, BP, ChevronTexaco, Euroil Liquid. Мировыми лидерами в настоящее время по разработке вышеуказанного процесса является компании Shell и Sasol [3].

Возможность получения смеси углеводородов и кислородных соединений в каталитической реакции водорода с монооксидом углерода была открыта в Германии (химики Франц Фишер и Ганс Тропш) [4]. Процесс заключается в том, что уголь в присутствии водяного пара и кислорода подвергается газификации с образованием синтез-газа (смесь водорода и оксида углерода в определенном соотношении), который подвергается очистке и далее превращается в синтетические жидкие углеводороды (СЖУ), в том

числе СЖТ. Результаты исследований по получению синтез-газа из угля на железном катализаторе они впервые опубликовали в 1923 г., позже исследования процесса продолжались, варьировались катализаторы, давление, температуры и конструкция реактора.

В период 1930-1940 гг. интерес к процессу Фишера-Тропша постоянно увеличивался во многих странах, включая Великобританию, Францию, США, Японию, Китай, где широко проводились лабораторные и пилотные испытания [46]. Уже в период 1932-1945 гг. процесс широко использовался в Германии для производства синтетической нефти и дизельного топлива. Нефтяной кризис 1970-х годов дал энергетическим компаниям мощный импульс для продолжения исследовательских работ, в этот период были созданы технологии превращения в СЖТ природного горючего газа.

Процесс преобразования природного газа в синтетические углеводороды и метанол проходит в три этапа (рис. 1): производство синтез-газа, конверсия газа в жидкость и выделение конечных продуктов [5].

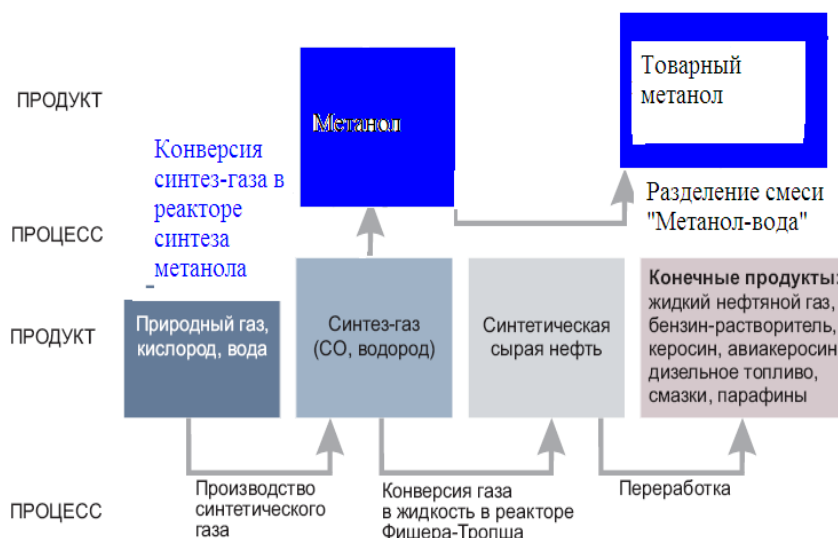
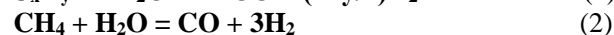
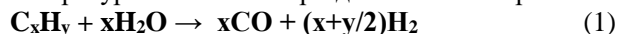


Рис.1 Основные этапы переработки природного газа в СЖТ и метанол.

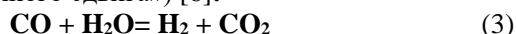
Химическая схема процессов переработки природного газа в СЖТ и метанол, и математическое описание основных аппаратов

Природный газ содержит, в основном, метан (от 90 до 98 масс. % в зависимости от источника месторождения). Процесс получения синтез-газа состоит из трёх последовательных этапов:

1. *Предриформинга*, при котором парогазовая смесь превращается в смесь оксидов углерода, водорода и метана, в соответствии со следующими реакциями парового риформинга, протекающими интервале температур 450 - 550 °С при давлении 45 бар.:



Одновременно в реакторе предриформинга протекает реакция конверсии СО (так называемая реакция «водяного сдвига») [6]:



Все высшие углеводороды полностью и безвозвратно конвертируются в соответствии с реакцией (1.1), а реакции (1.2) и (1.3) близки к равновесию.

2. *Первичный паровой риформинг* проводится в печи первичного парового риформинга, при температуре 700 - 800 °С и давлении 29 бар, одновременно протекают эндотермические реакции парового риформинга, а также конверсии СО, так называемого водяного сдвига, в соответствии с уравнениями (2) и (3).

Все вышеуказанные реакции являются каталитическими. Катализаторы, в основном, содержат платину, палладий, родий и никель [5]. Носителем является оксид алюминия. При увеличении мольного соотношения H_2O/CH_4 в потоке, подаваемом для проведения риформинга, возрастает конверсия метана. По традиционной

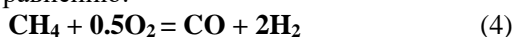
технологии получения синтез-газа, обычно данное соотношение, приблизительно – 2/1.

Печь трубчатого парового риформинга состоит из двух радиантных камер, связанных дымоходом с общим отделением рекуперации тепла дымового газа. Радиантные камеры содержат ряд вертикально установленных труб из твёрдых сплавов, легированных хромом, никелем, ниобием и титаном. Трубы заполнены катализаторами. Трубы установлены в один ряд вдоль оси каждой из радиантных камер.

Технологический газ поступает в верхнюю часть труб из верхнего коллектора по пигтейлям. В катализаторных трубах парогазовая смесь конвертируется в водород, монооксид углерода, диоксид углерода посредством каталитического парового риформинга. Газовая смесь выводится из труб через нижние пигтейли и попадает в коллектор из высоколегированной стали.

3. Вторичный паровой риформинг (автотермический риформинг)

проводится в реакторе вторичного парового риформинга при температуре 900 - 1100 °С и давлении 27 бар.. При автотермическом риформинге одновременно с реакцией парового риформинга (1.2) протекает реакция парциального окисления метана [6] по уравнению:



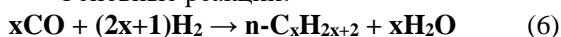
Автотермический риформинг представляет собой комбинацию парциального окисления (экзотермическая реакция (4)) и парового риформинга (эндотермическая реакция (2)). При этом в одном реакторе используется тепло экзотермической реакции (4) для проведения эндотермической реакции (2). Параллельно в реакторе протекают: реакция конверсии СО (3) и побочная реакция окисления СО [6]:



Кинетика глубокого окисления метана на *Ni* и *Pt* катализаторах лучше всего описывается моделью Ленгмюра-Хинчельвуда [52]:

Химические реакции в реакторах *синтеза Фишера-Тропша* протекают на катализаторах, содержащих переходные металлы VIII группы, при давлении 31 бар и температуре 210 - 250 °С по следующей схеме [7]:

- Основные реакции:

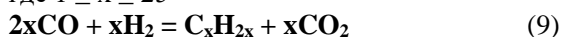


где $1 \leq x \leq 25$

- Побочные реакции:



где $1 \leq x \leq 25$



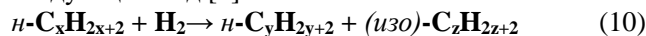
где $2 \leq x \leq 25$

Одновременно протекает реакция конверсии СО (3) [5].

Реакция проводится в трубчатом реакторе со стационарным или с подвижным слоем катализатора. Т.к. реакция Фишера-Тропша сильно экзотермическая, то в межтрубное пространство

ректора подаётся вода для обеспечения изотермичности процесса (вода превращается в пар).

В реакторе гидрокрекинга происходит взаимодействие водорода с высококипящими тяжёлыми углеводородами, при этом они расщепляются на более лёгкие продукты. Процесс осуществляется в присутствии катализаторов при температуре 380 °С и давлении 31 бар. Катализаторами являются сульфиды никеля, кобальта или молибдена на носителях, которыми служат аморфные или кристаллические (цеолитсодержащие) алюмосиликаты. Цель гидрокрекинга – получение фракций бензина, керосина и дизельного топлива, и. т.д. Уравнения реакции гидрокрекинга имеют следующий вид [8]:



или



где $x=y+z$; $21 \leq x \leq 25$

Во всех производствах, работающих по технологии GTL, наиболее капиталоемкой стадией является переработка природного газа в синтез-газ, на её долю приходится 60-70% общих капитальных затрат [2-3]. Поэтому основные исследования направлены на разработку новых высокоэффективных катализаторов и усовершенствование технологии Фишера-Тропша на этой стадии. В результате к настоящему времени цена конечных синтезированных нефтепродуктов стала заметно ниже и в условиях роста цен на природные топлива приблизилась к стоимости последних

На второй стадии синтез-газ в присутствии катализаторов превращают в многокомпонентную газо-жидкостную смесь углеводородов (преимущественно парафиновых) в реакторе СФТ. Технологический узел СФТ может быть одно-, двух- и трёхкаскадным. Капитальные затраты на этой стадии составляют 20-25% стоимости всего производства. На третьей стадии осуществляется обогащение газо-жидкостной смеси углеводородов (процессы гидрирования, гидрокрекинга, гидроизомеризации и ректификации). Капитальные затраты на организацию работ этой стадии приблизительно составляют от 5 до 15%.

Впервые промышленное производство СЖТ освоила компания Sasol, в настоящее время разработано уже несколько технологий его получения. Различия СЖТ, полученных по разным технологиям, сказываются и на цене конечного продукта (табл. 1).

Ключевым фактором в динамике развитии производства СЖТ являются цены на нефть: оно становится рентабельным, только если они достаточно высоки. Однако уже в 2001 г. компания Сопосо заявила, что ей удалось настолько усовершенствовать технологию GTL, что строительство промышленных предприятий по переводу газа в жидкое топливо стало экономически выгодным при цене нефти все го в 20-21 долл. за баррель.

Таблица 1. Цены CIF СЖТ, получаемого по технологиям разных компаний в 2005 г., дол./барр.

Регионы	Технологии компаний		
	Conoco	Exxon Mobil	Rentech
США	28	29	32
Западная Европа	27	28	30
Япония	30	31	34

С середины 90-х годов прошлого века удельные капиталовложения на строительство единицы мощности установок GTL снизились в пять раз, со 100 до 20 тыс. долл. за баррель. Вместе с активным ростом цен на природные энергоносители это привело к тому, что многие компании мира стали проектировать строительство заводов по производству СЖТ; ряд предприятий уже строится или эксплуатируется.

В России проекты строительства заводов по производству СЖТ в последнее время также привлекают внимание нефтегазовых компаний, хотя реализованного в промышленном масштабе современного производства синтетических моторных топлив по технологии GTL в стране пока не существует.

Исследование перспективности таких проектов проводится по заказу компании «Газпром» специалистами ВНИИгаза. По их мнению, использование природного газа отдалённых месторождений путём его конверсии в СЖТ более перспективно, чем производство метанола или сжиженного газа. Речь идёт, конечно, о таких регионах, как Ямал, Восточная Сибирь и Дальний Восток.

Усложняет ситуацию отсутствие российских технологий производства СЖТ, готовых к промышленному использованию. Это приводит к необходимости либо создания совместного предприятия с компанией – владельцем лицензии, либо приобретения лицензии. В начале 2003 г. компания Syntroleum International подписала соглашения с «Лукойлом», «Саханефтегазом» и «Газпромом» об изучении возможности применения технологии GTL в России на небольших газовых месторождениях и месторождениях с низким пластовым давлением.

Правление «Газпрома» одобрило разработанную ВНИИгазом программу создания ХТС производства СЖТ и поручило институту начать подготовку к её реализации. Институт проработал экономическую перспективность раз личных площадок под строительство крупных мощностей (до 6 млн т СЖТ в год) и планирует изучить рынок СЖТ, для чего предполагается построить пробные мощности на 100 тыс.т СЖТ в год. ВНИИгаз готовит ТЭО опытного предприятия, в дальнейшем может быть принято решение о строительстве на его базе крупного завода

мощностью 5,8 млн т/год. Стоимость этого проекта оценивается примерно в 2,7 млрд долл..

Как считают специалисты компании «Метапроцесс», высокие капитальные затраты на сооружение оправданны для установок GTL большой мощности.

Несмотря на множество нерешённых проблем, мировой рынок СЖТ активно развивается [9].

Заключение

1. Реализован аналитический обзор промышленных технологий получения СЖТ из природного газа.
2. Изучены мировые цены готовой продукции, предложенные известными производителями.
3. Проведено изучение цен готовой продукции на мировом рынке.

Авторы приносят искреннюю благодарность профессору Швецу Валерию Фёдоровичу и академику Мешалкину Валерию Павловичу за научно-методические консультации при проведении данной работы

Список литературы

1. Охатрина В. С. Международный опыт производства синтетических жидких топлив по технологии GTL и перспективы его развития // Проблемы современной экономики. № 1(41). 2012. С.114-116.
2. Крылова А. Ю., Козюков Е. А. Получение жидких углеводородов из природного газа//Газохимия. № 1(0). 2008. с. 66-70.
3. Хасин А. А. Обзор технологий получения СЖТ, разработанных компаниями Shell и Sasol//Газохимия. № 4(3). 2008. с. 38-48.
4. Печуро Н. С., Капкин В. Д., Песин О. Ю. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М. «Химия», 1986. 349 с.
5. П. ван ден Оостеркамп, Э. Вагнер, Дж. Росс. Достижения в производстве синтез-газа.//Российский Химический Журнал. Том XLIV. 2000 г. № 1. с.34-38.
6. Систер В. Г., Богданов В. А., Колбановский Ю. А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана.//Нефтехимия. Т. 45, № 6. 2005 г. с.440-445.
7. Лапидус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из СО и Н₂ на кобальтовых катализаторах. // Российский Химический Журнал. Том XLIV. 2000 г. № 1. с.43-57.
8. Широков М. А. Модернизация узла гидрокрекинга и ректификации в производстве СЖТ из природного газа // Успехи в химии и химической технологии. Т. 25. 2011. № 13(129). С.74-78.
9. Микшина В. С. Математическое моделирование процесса гидрокрекинга бензиновых фракций. Дисс. канд. техн. наук. Томск. ТПИ. 1983. 190 с.

УДК 66.048.3:004.942

Советин Ф.С., Гартман Т.Н., Панкрушина А.В., Асеев К.М., Павлов А. С.

ОБЗОР ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Советин Филипп Сергеевич – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; fsovetin@inbox.lv;

Гартман Томаш Николаевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой информатики и компьютерного проектирования; tngartman@gmail.com;

Панкрушина Алла Владимовна – кандидат технических наук, доцент кафедры информатики и компьютерного проектирования; avpankrushina@gmail.com;

Асеев Кирилл Михайлович – ведущий инженер кафедры информатики и компьютерного проектирования; vipertree@gmail.com;

Павлов Александр Сергеевич – старший преподаватель кафедры информатики и компьютерного проектирования; ap@tsys.pw;

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

В данной работе проведён аналитический обзор существующих технологий получения метанола из природного газа. Изучены процессы синтеза метанола, химическая схема и технологическое оформление некоторых производств, а также проведена их сравнительная характеристика. На основе проведённого анализа установлено, что несмотря на разработанные новые технологии, большинство действующих производств используют традиционные технологии получения метанола.

Ключевые слова: метанол, реактор, технология, риформинг, ректификационная колонна, сепаратор

REVIEW OF THE INDUSTRIAL TECHNOLOGIES OF METHANOL FROM THE NATURAL GAS

Sovetin F.S.¹, Gartman T.N.¹, Pankrushina A.V.¹, Aseev K.M.¹, Pavlov A.S.¹

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

In this article the analytical review of existing technologies of methanol from the natural gas was realized. The processes of the synthesis of methanol, the chemical scheme and technological design of some industries are studied, and their comparative characteristics are also carried out. Based on the analysis carried out, it was found that, despite the developed new technologies, most of the existing production facilities use traditional methods for obtaining of methanol.

Key words: methanol, reactor, technology, reforming, distillation column, separator

Введение

Метанол является органическим продуктом производства важнейшим по значению и масштабам, выпускаемым химической промышленностью. У метанола широкий диапазон промышленного применения. Наиболее часто он используется, как сырьё для производства формальдегида, уксусной кислоты, хлорметанов, метилметакрилата, метиламинов, диметилтетрафталата, метилтретбутилового эфира (МТБЭ), как растворитель при лакокрасочных покрытиях, как горючее, в производстве биодизеля и т.д. [1].

В связи с увеличением спроса на метанол, а также разработки новых низкотемпературных, высокоэффективных и селективных катализаторов, на основе последних достижений науки и техники, обусловило создание агрегатов крупной единичной мощности с учетом передовой технологии; действующие агрегаты модернизируются.

В настоящее время более интенсивно развиваются исследования по поиску новых областей применения метанола с целью получения большого числа химических продуктов из сырья не нефтяного происхождения, что позволит удовлетворить потребность народного хозяйства в целом ряде

продуктов независимо от запасов нефти и роста цен на ее добычу.

Одновременно имеются предпосылки для создания в районах, богатых углеводородным сырьем, крупнейших комплексов по производству метанола с дальнейшим транспортированием его в районы потребления по трубопроводам или переработкой на месте в другие виды энергии. Что и послужило причиной создания завода производства метанола на территории томской области.

Отечественными потребителями метанола являются - заводы в Омске, Тобольске, Нижнем Тагиле, Кемерово, Новосибирске, а также предприятия, входящие в структуру «Газпрома» в Сургуте, Новом Уренгое, Надьме. Экспортные поставки составляют более 20 тысяч тонн в год. Предприятия по выпуску метанола размещены в различных экономических районах страны, поэтому и виды используемого сырья различны. Наиболее дешёвый метанол получают при использовании в качестве сырья природного газа. Это и стимулирует перевод многих предприятий метанола на природный газ [2].

Анализ технологий метанола из природного газа

Постоянно растущий в мире спрос на метанол, повышение требований к его качеству и прогнозируемое заставляют производителей работать над совершенствованием технологий переработки сырья и возможностями использования новых его видов. Одной из наиболее перспективных в настоящее время является технология GTL (Gas to liquid – газ в жидкость) – процесс преобразования природного газа в метанол и другие кислородосодержащие органические соединения [2].

Лидерами производства метанола являются компании Lurgi (Германия), Kellog (США), ICI(СК), Haldor Topsoe(Дания) [3-5].

По технологии фирмы Lurgi предусматривается возможность получения метанола из самых разнообразных видов сырья (природного газа, жидких углеводородных смесей, а также угля).

Часть природного газа после сероочистки конвертируется в реакторе в смеси с паром и полученный газ смешивается с природным газом, затем конвертируется в другом ректоре (автотермическом) с кислородом в метанольный синтез-газ, в котором мольное отношение водорода и оксида углерода близко к 2. После котла-утилизатора и компрессора газ поступает в метанольный трубчатый реактор вместе с циркуляционным газом. Полученный метанол-сырец отгоняют в ректификационных колоннах. Преимуществом данного метода является совмещение реакций конверсии и синтеза, низкий расход природного газа, а также компактность оборудования.

По технологии фирмы Kellog в метанол перерабатываются лёгкие углеводороды. Основа технологии – каталитическая паровая конверсия природного газа и синтез метанола под низким давлением. Катализатор на стадии паровой конверсии – никель, нанесённый на оксид алюминия. Полученный синтез-газ проходит систему утилизации тепла, сжимается в компрессоре, смешивается с циркуляционным газом и подаётся в реактор синтеза метанола. Процесс получения метанола проводится на многослойном катализаторе фирмы BASF при относительно низком давлении. Метанол-сырец поступает на стадию газосепарации и ректификации.

По технологии фирмы ICI Catalco получают метанол под низким давлением. Сырьём могут служить разнообразные углеводороды, а также уголь. Установка состоит из трёх секций – секция получения синтез-газа, секция синтеза метанола, секция разделения смеси «метанол-вода». Синтез-газ получают паровой конверсией сырья в печах риформинга при использовании никелевого катализатора. Контур синтеза метанола включает в себя циркуляционный компрессор, реактор синтеза, теплообменники и сепаратор.

Технология фирмы Haldor Topsoe рассчитана на переработку природного и попутного нефтяного

газа в метанол. Конверсия сырья состоит из двух ступеней. Первичный конвертор предназначен для паровой конверсии сырья, а вторичный – для конверсии с кислородным дутьём, причём подача кислорода регулируется для получения оптимального состава синтез-газа. Система синтеза метанола состоит из трёх адиабатических реакторов, между которыми установлены теплообменники. Сырой метанол направляется в систему разделения, состоящую из трёх ректификационных колонн. Данная фирма использует на стадии получения синтез-газа и синтеза метанола катализаторы собственной разработки.

Компания разработала новую модификацию автотермического риформинга природного газа. Указанный процесс является автономным, в нём конверсия природного газа завершается в одном реакторе с неподвижным слоем катализатора при сочетании неполного окисления и паровой адиабатической конверсии.

Следует отметить, что практически все компании, занимающиеся совершенствованием действующих и разработкой новых технологий производства метанола, используют комплексные компьютерные модели для определения оптимальной конструкции агрегатов, прогнозирования последствий изменения рабочих условий процесса, вида используемого сырья, типа катализатора, вероятности коксообразования, а также отравления катализатора. Немаловажным фактором снижения издержек производства метанола является включение в состав метанольного комплекса газотурбинных установок на основе комбинированного цикла совместного производства метанола и электроэнергии [3 и 5].

Необходимо подчеркнуть, что также существуют безрециркуляционные технологии получения метанола [6].

Химия и технология процессов на основе синтез-газа развиваются по двум основным направлениям:

а) Повышение эффективности рассматриваемого процесса за счёт создания новых высокоселективных и активных катализаторов для проведения синтезов, например, углеводородов по Фишеру-Тропшу [8], метанола [5] и т. д..

б) Совершенствование технологий превращения оксидов углерода и водорода на уже созданных катализаторах на принципах оптимальных энерго- и ресурсосберегающих технологических схем химических производств [7].

Процесс преобразования природного газа в метанол проходит в три этапа (рис. 1): производство синтез-газа, конверсия газа в жидкость и выделение конечных продуктов [9].

Химическая схема процессов переработки природного газа в СЖТ и метанол, и математическое описание основных аппаратов

Природный газ содержит, в основном, метан (от 90 до 98 масс. % в зависимости от источника месторождения). Процесс получения синтез-газа состоит из трёх последовательных этапов:

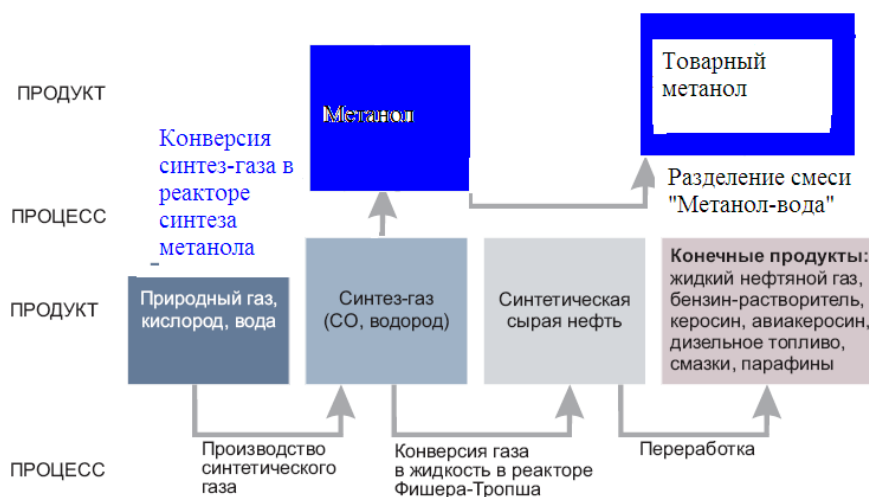
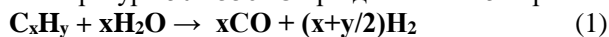
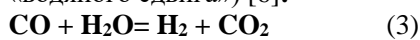


Рис.1 Основные этапы переработки природного газа в метанол.

1. *Предриформинга*, при котором парогазовая смесь превращается в смесь оксидов углерода, водорода и метана, в соответствии со следующими реакциями парового риформинга, протекающими интервале температур 450 - 550 °С при давлении 45 бар.:



Одновременно в реакторе предриформинга протекает реакция конверсии CO (так называемая реакция «водяного сдвига») [6]:



Все высшие углеводороды полностью и безвозвратно конвертируются в соответствии с реакцией (1.1), а реакции (1.2) и (1.3) близки к равновесию.

2. *Первичный паровой риформинг* проводится в печи первичного парового риформинга, при температуре 700 - 800 °С и давлении 29 бар, одновременно протекают эндотермические реакции парового риформинга, а также конверсии CO, так называемого водяного сдвига, в соответствии с уравнениями (2) и (3).

Все вышеуказанные реакции являются каталитическими. Катализаторы, в основном, содержат платину, палладий, родий и никель [5]. Носителем является оксид алюминия. При увеличении мольного соотношения H_2O/CH_4 в потоке, подаваемом для проведения риформинга, возрастает конверсия метана. По традиционной технологии получения синтез-газа, обычно данное соотношение, приблизительно – 2/1.

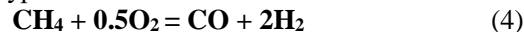
Печь трубчатого парового риформинга состоит из двух радиантных камер, связанных дымоходом с общим отделением рекуперации тепла дымового газа. Радиантные камеры содержат ряд вертикально установленных труб из твёрдых сплавов, легированных хромом, никелем, ниобием и титаном. Трубы заполнены катализаторами. Трубы установлены в один ряд вдоль оси каждой из радиантных камер.

Технологический газ поступает в верхнюю часть труб из верхнего коллектора по пигтейлям. В

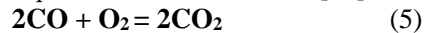
катализаторных трубах парогазовая смесь конвертируется в водород, монооксид углерода, диоксид углерода посредством каталитического парового риформинга. Газовая смесь выводится из труб через нижние пигтейли и попадает в коллектор из высоколегированной стали.

3. *Вторичный паровой риформинг (автотермический риформинг)*

проводится в реакторе вторичного парового риформинга при температуре 900 - 1100 °С и давлении 27 бар. При автотермическом риформинге одновременно с реакцией парового риформинга (1.2) протекает реакция парциального окисления метана [10] по уравнению:

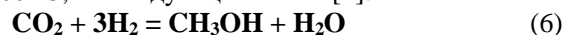


Автотермический риформинг представляет собой комбинацию парциального окисления (экзотермическая реакция (4)) и парового риформинга (эндотермическая реакция (2)). При этом в одном реакторе используется тепло экзотермической реакции (4) для проведения эндотермической реакции (2). Параллельно в реакторе протекают: реакция конверсии CO (3) и побочная реакция окисления CO [10]:

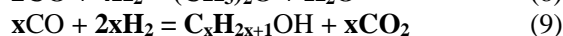
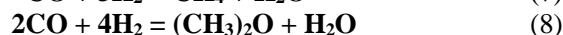


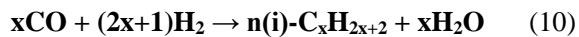
Кинетика глубокого окисления метана на Ni и Pt катализаторах лучше всего описывается моделью Ленгмюра-Хиншельвуда [11]:

В реакторе синтеза метанола смесь оксидов углерода и водорода конвертируется в метанол на катализаторе при давлении 79 бар и температуре 210 – 260 °С, по следующей схеме [2]:



Помимо того, в очень незначительной степени имеют место некоторые побочные реакции, при этом образуются «следы», как низкокипящих, так и высококипящих по сравнению с метанолом соединений [12]. Уравнения реакций:





где $2 \leq x \leq 25$

Одновременно протекает реакция конверсии CO (1.3) [12].

Т.к. реакция синтеза метанола, является сильно экзотермической, то в межтрубное пространство аппарата для охлаждения подаётся вода, которая превращается в пар.

Данные по равновесному составу (для выходного потока реактора) при различных условиях проведения синтеза приведены в [2] и могут быть использованы при моделировании этого процесса. Вышеуказанная модель представляет собой модель синтеза метанола из CO₂ [13]. Существуют также множество других схем синтеза метанола.

В работах [14-15] проведён экономический анализ рынков метанола. Изучены цены готовой продукции на мировом рынке.

Заключение

1. Реализован аналитический обзор промышленных технологий получения метанола из природного газа.
2. Установлено, что предприятия крупнотоннажного получения метанола из природного газа используют традиционные технологии его производства и применяют технологические схемы с рециркуляцией.
3. Проанализированы цены готовой продукции на мировом рынке.

Авторы приносят искреннюю благодарность профессору Швецу Валерию Фёдоровичу и академику Мешалкину Валерию Павловичу за научно-методические консультации при проведении данной работы

Список литературы

1. Ibarra Vázquez G. M. Simulación del proceso de obtención de metanol con el objetivo de industrializar el gas natural en el Perú. Tesis de para optar el título profesional de ingeniero petroquímico. Lima. 2010.
2. Серафимов Л. А., Тимофеев В. С., Тимошенко А. В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М. «Высшая школа». 2010. 408 С.
3. Кессель И. Б., Протасов Н. Н. Обзор состояния технологий СЖТ по материалам международной конференции «СПГ и СЖТ: Мировые и российские перспективы» // Катализ в промышленности. № 5. 2004 г. с. 60-65.

4. Ола Д., Гепперт А. Пракаш С. Метанол и энергетика будущего. Когда закончатся нефть и газ. Перевод с английского д. х. н., Мишина И. В. М.: «Бином». 2009. 416 с.

5. Брагинский О. Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М. «Наука». 2003. 279 с.

6. Pisarenko V. N., Pisarenko E. V., Abaskuliev J. A. New method of non-recycle methanol production on the basis of natural gas. // 14th International congress "CHISA-2000", Praha, Czech republic, 27-31 August – 2000 y. Summ. 1 – p. 50.

7. Коваль П. И., Новиков А. А., Кравцов А. В., Оптимизация процесса синтеза метанола в агрегатах большой единичной мощности // Химическая промышленность. 1995 г. № 3. с. 139-145.

8. Лапидус А. Л., Крылова А. Ю. О механизме образования жидких углеводородов из CO и H₂ на кобальтовых катализаторах. // Российский Химический Журнал. Том XLIV. 2000 г. № 1. с.43-57.

9. П. ван ден Оостеркамп, Э. Вагнер, Дж. Росс. Достижения в производстве синтез-газа.//Российский Химический Журнал. Том XLIV. 2000 г. № 1. с.34-38.

10. Систер В. Г., Богданов В. А., Колбановский Ю. А. Получение синтез-газа гомогенным окислением метана.//Нефтехимия. Т. 45, № 6. 2005 г. с.440-445.

11. Бахтин А. А, Писаренко В. Н. Моделирование гетерогенно-каталитического процесса получения синтез-газа парциальным окислением природного газа с целью его интенсификации. // Успехи в химии и химической технологии. Москва. 2004. Т. XVIII, С. 113-114.

12. Розовский А.Я., Глин Г.И. Теоретические основы процесса синтеза метанола. М.:«Химия» 1990. 272 с.

13. Коваль П.И. Физико-химический анализ и оптимизация технологии крупнотоннажного производства метанола. Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук. Томск: ТПУ, 1997.

14. Бахтин А. А. Разработка и моделирование энергохимического процесса получения метанола из низконапорного природного газа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2008.

15. Писаренко Е. В. Моделирование и разработка энерго- и ресурсосберегающих процессов получения метанола, диметилового эфира и низших олефинов из природного газа. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2012.

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Зякин В.Э., Мащенко В.И., Тарасова М.А
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОГО РЕЗОНАТОРА

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор, e-mail: Sotrudnica UNC@mail.ru

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент

Зякин Вячеслав Эдуардович, магистрант 1-го года обучения

Кафедра Информатики и Компьютерного Проектирования

Тарасова Мунира Акбаровна, аспирант, младший научный сотрудник кафедры биоматериалов

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская площадь, д.9

Мащенко Владимир Игоревич, к.х.н., с.н.с учебно-научной лаборатории теоретической и прикладной нанотехнологии

Московский государственный областной университет (МГОУ)

141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.

Разработан имеющий прикладное значение, например, при проектировании микрорезонаторов жидкокристаллический композит на основе 4-циано-4-октилосидифенила и боросилоксановых гелей, предложены оригинальные оптические конструкции на его основе, показана их актуальность для средств оптического манипулирования ансамблем ультрадисперсных частиц, для которых резко различны длины волн для их захвата и удержания оптическим пинцетом.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, оптический пинцет, микрорезонатор, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

LIQUID CRYSTAL COMPOSITES FOR OPTICAL RESONATOR

Solomatin A.S., Pankrushina A.V., Tsareva H.V., Zyakin V.E. Mashchenko V.I.*, Tarasova M.A.

Department of Computer Science and Computer Engineering

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

*Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy str., 141014, Mytishi, Russia

Developed of practical value, for example, in the design of microresonators liquid crystal composite on the basis of 4-cyano-4-octyloxybiphenyl and borosilicate gels, the original optical design based on it, showing their relevance to optical manipulation of the ensemble of ultrafine particles to which the sharply different wavelengths for capture by the optical tweezers.

Keywords: optical anisotropy, optical tweezers, microresonator, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

В данной работе, являющейся продолжением [1-3], предложено использовать оригинальные нематические жидкокристаллические (ЖК) композиты в микрорезонаторах WGM (Whispering-gallery mode) работающих на физическом эффекте «шепчущей галереи» - распространении волн вблизи изогнутых границ раздела двух сред [4]. Матрица (рис.1) содержит в цилиндрических порах ЖК-композит, содержащий микрокапли ЖК, в которых наблюдается - при пропускании луча лазера - WGM эффект (рис.2).

В нематической ЖК-капле (диэлектрический шар) при радиусе начиная примерно от десяти микрон - на порядок больше длины волны видимого света, в зависимости от частоты и направления поляризации входящего луча, а также от ориентации молекул ЖК на поверхности и в объеме капли, возникнет тот тип волны, для которого частота воздействующего поля является близкой к его собственной частоте, то есть резонансной. Амплитуды других типов волн будут значительно меньше. Возможные волны подразделяются на два класса. Поперечно-

электрический (ТЕ) не имеет составляющих электрического поля по направлению радиуса шара (рис.3). Поперечно-магнитный (ТМ) не имеет радиальной составляющей магнитного поля (рис.4).

Моды «шепчущей галереи» в диэлектрических микрешарах являются одним из методов сужения спектра генерации полупроводниковых лазеров с помощью внешних резонансных устройств для решения проблемы частотной стабилизации полупроводникового лазера, генерирующего сравнительно широкий спектр частот. Луч лазера по касательной (кольцевого сечения полой луч с диаметром, согласованным с диаметром капли) входит в каплю ЖК и формирует WGM-спектр. Луч лазера будет формировать при анализаторе, скрещенном с плоскостью поляризации входящего луча, многополосный спектр с неравномерной интенсивностью полос.

Если обеспечить в матричной структуре (рис.1) индивидуальное задание параметров капель ЖК, то получим заранее predetermined набор спектральных составов для индивидуальных лучей света.

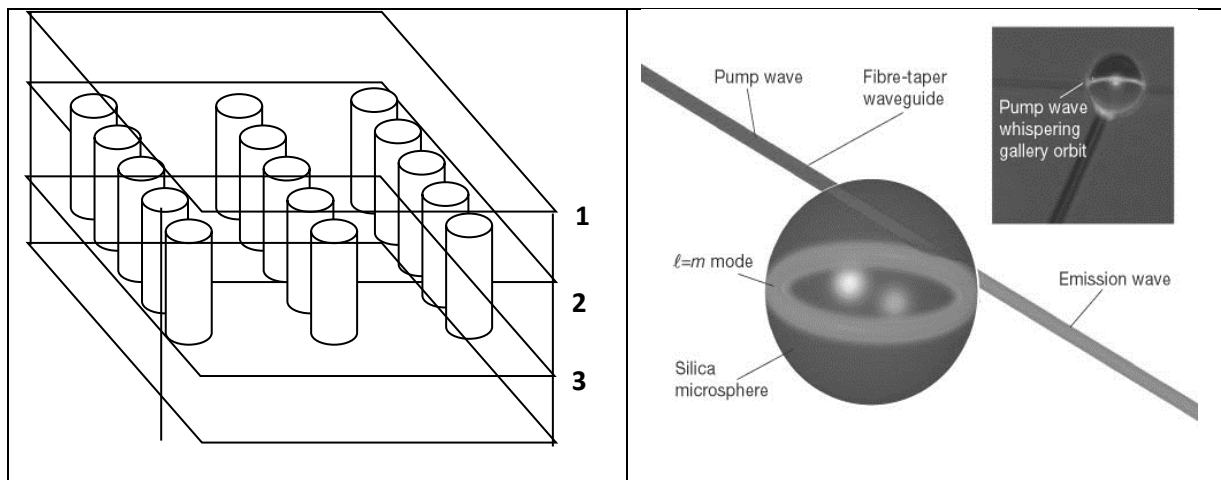


Рис. 1. 1 прозрачный слой над матрицей; 2 непрозрачный слой, в нем матрица цилиндрических пор, заполненных ЖК-композитом; 3 прозрачный слой под матрицей.

Рис. 2. WGM-эффект. В диэлектрическом шаре, радиус которого порядка десятка микрон, уже может существовать электромагнитная (световая) волна «шепчущей галереи».

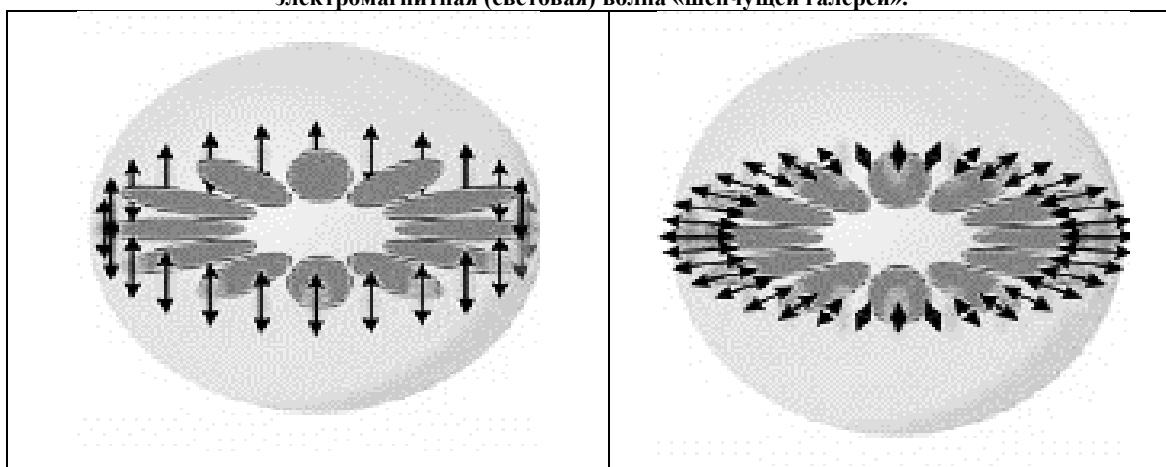


Рис. 3. WGM-эффект. Возможные волны в диэлектрическом шаре подразделяются на два класса. Один из этих классов не имеет составляющих (проекций) электрического поля по направлению радиуса шара. Такой класс волн получил название поперечно-электрического и обозначается символом ТЕ.

Рис. 4. WGM-эффект. Другой класс волн не имеет радиальной составляющей магнитного поля. Он называется поперечно-магнитным и обозначается символом ТМ.

Матричные структуры на основе ЖК-композита

Для формирования микрокапель ЖК в силиконовой матрице применен оригинальный подход [1-3, 5]. Предлагаемая [1-3, 6] ЖК структура, для которой и разработан вышеописанный ЖК-композит, это упорядоченный блок ЖК микролинз [6, 7] и ЖК капель-резонаторов. Достаточно давно известны ЖК-композиты, где капли ЖК используются в качестве функционального элемента. ЖК-композит помещается в цилиндрические поры матрицы. При нагревании композитов структуры из ориентированных кристаллитов выше температуры плавления 8ОЦБ (55°C) переходят в ЖК-фазу. К кристаллизации ЖК и к долговременному фиксированию полученных микроструктур приводит резкое охлаждение ниже температуры плавления ориентированных ЖК-композитов 4-циано-4-октилосидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля. Могут быть получены, в зависимости от температурных режимов ориентирования и термофиксации композитов, различные микроструктуры (с размерами от долей до десятков

микрон) ЖК-фазы в БС-матрицах, что перспективно для формирования микрорезонаторов и линз ЖК, корректируя их ориентационное распределение директора ЖК прилагаемым полем [7, 8].

Для перехода между режимами, необходимо конструктивно предусмотреть возможности нагрева и охлаждения. Таким образом, спектр WGM-резонанса и фокусное расстояние линз можно перерегулировать в промежутках между циклами использования (на нагрев и охлаждение требуется некоторое время).

Оптическое манипулирование объектами

Захват лучом света возможен для прозрачной частицы с показателем преломления выше чем у окружающей среды в осевой (наиболее интенсивной) части луча с последующим смещением к фокусу. Однако бывает необходимо захватывать именно частицы с показателем преломления ниже чем у окружающей среды. Такие частицы захватываются полым (сфокусированным в кольцо) лучом в его темной осевой части. Кроме того, и в том и в другом случае частица должна быть меньше или сопоставима с длиной волны. Требование прозрачности частицы

(неравномерна для разных диапазонов) приводит к требованию заданных параметров спектра манипулирующего луча.

Такой спектрально избирательный пучок может быть сформирован предложенными WGM-структурами. Кроме того, необходимо отметить, что именно капля как WGM микрорезонатор позволяет получить кольцевой (полый) луч заданного спектрального состава.

Матрица позволяет избирательно регулировать спектральный состав и фокусное расстояние для каждого из лучей. Плоскость поляризации определяется при изготовлении и может быть индивидуальная (распределенная по какому-либо правилу) для каждого элемента матрицы. Регулируя фокусное расстояние, задаем положение точки фокуса, куда соберутся частицы, и толщину слоя жидкой среды, из которого они будут захватываться.

Благодаря таким возможностям, можно селективно (в зависимости от спектра пропускания частиц различных сортов и величины показателя их преломления) захватывать частицы заданных сортов, сосредотачивать их в резко дискретных областях (фокусах), в широких пределах менять (перерегулировать) как состав смеси частиц (изменяя спектр манипулирующего луча), так и положение областей концентрации частиц (меняя фокусные расстояния), в том числе в индивидуальном порядке для каждого луча, прошедшего через матричную структуру.

Выводы

Разработана основанная на ориентированных ЖК-композитах 4-циано-4-октилоридифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля конструкция, позволяющая управлять распределением светового потока в различных по спектральному составу и фокусному расстоянию режимах.

Показана перспективность для спектрально селективного манипулирования частицами.

Показана перспективность для формирования полого луча, манипулирующего частицами с малым показателем преломления.

Материалы на базе исследованных ЖК-композитов могут быть использованы в дисплейной технике и оптоэлектронике.

Список литературы

1. Соломатин А.С. Особенности формирования микроструктуры и оптические свойства жидкокристаллических композитных твист-ячеек / А.С. Соломатин, В.И. Машенко, Ю.О. Шашкова, В.В. Беляев // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - №2. - С.53 - 63. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-2-53-63

2. Машенко В.И. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана / В.И. Машенко, Ю.О. Шашкова, А.С. Соломатин, В.В. Беляев // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - №2. - С.34 - 45.

3. Машенко В.И. Микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе / В.И. Машенко, А.С. Соломатин, Ю.О. Шашкова, В.В. Беляев // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - № 3. - С.97 - 107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107

4. Виноградов А.В., Ораевский А.Н. Волны шепчущей галереи // Соросовский образовательный журнал. - 2001. - Т.7. - №2. - С.96 - 102.

5. Беляев В.В., Машенко В.И., Соломатин А.С., Чаусов Д.Н. Способ получения смеси жидкого кристалла с полимером для дисплейной техники и оптоэлектроники // Патент России №0002607454. 2016.

6. Соломатин А.С. Линзы на основе жидких кристаллов с неоднородным радиальным распределением директора // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-математика. - 2016. - № 3. - С. 37-45.

7. Невская Г.Е. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов. / Г.Е. Невская, М.Г. Томилин // Оптический журнал. - 2008. - Т.75. - №9. - С.35-48.

8. Коншина Е.А. Оптика жидкокристаллических сред. - СПб: СПб НИУ ИТМО, 2012. - 99 с.

УДК: 535.3+535.5+535.8

Соломатин А.С., Панкрушина А.В., Царева Е.В., Зякин В.Э., Мащенко В.И., Тарасова М.А

ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЕМКОСТНОГО ТЕРМОДАТЧИКА

Соломатин Алексей Сергеевич, д.т.н., профессор, e-mail: Sotrudnica UNC@mail.ru

Панкрушина Алла Вадимовна, к.т.н., доцент

Царева Елена Владимировна, к.т.н., доцент

Зякин Вячеслав Эдуардович, магистрант 1-го года обучения

Кафедра Информатики и Компьютерного Проектирования

Тарасова Мунира Акбаровна, аспирант, младший научный сотрудник кафедры биоматериалов

Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125480, Москва, Миусская площадь, д.9

Мащенко Владимир Игоревич, к.х.н., с.н.с учебно-научной лаборатории теоретической и прикладной нанотехнологии

Московский государственный областной университет (МГОУ)

141014, Московская область, г. Мытищи, ул. Веры Волошиной, д. 24.

Разработан имеющий прикладное значение, например, при проектировании емкостных термодатчиков жидкокристаллический композит на основе 4-циано-4-октилоксидифенила и боросилоксановых гелей, показана актуальность его диэлектрических свойств для электронно-измерительных устройств.

Ключевые слова: оптическая анизотропия, диэлектрические свойства, боросилоксановые гели, жидкокристаллические композиты.

LIQUID CRYSTAL COMPOSITES FOR A CAPACITIVE TEMPERATURE SENSOR

Solomatin A.S., Pankrushina A.V., Tsareva H.V., Zyakin V.E. Mashchenko V.I.*, Tarasova M.A.

Department of Computer Science and Computer Engineering

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

*Moscow Region State University, 24 Very Voloshinoy str., 141014, Mytishi, Russia

A liquid-crystal composite based on 4-cyano-4-octyloxydiphenyl and borosiloxane gels has been developed that has applied significance, for example, in the design of capacitive thermal sensors. The relevance of its dielectric properties for electronic measuring devices is shown.

Keywords: optical anisotropy, dielectric properties, borosiloxane gels, liquid crystal composites.

Введение

Оригинальные нематические жидкокристаллические (ЖК) композиты предложено использовать в емкостных измерительных приборах, в частности, в термодатчиках, в данной работе, являющейся продолжением [1-6]. Изменение диэлектрических свойств (диэлектрический отклик) ЖК материалов при изменении температуры в значительной степени связан с реакцией ЖК среды на электрическое поле, в связи с чем возникают некоторые ограничения на подаваемые электрические сигналы.

Емкостный термодатчик

Мостовым методом [7] измеряется величина диэлектрической проницаемости ϵ . Теория Майера-Мейера [8,9] обычно используется для ее описания. Зависимость анизотропии $\Delta\epsilon(T)$ в широком диапазоне температуры при $T < T_{NI} - 10K$ имеет квазилинейный вид ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$ где $\epsilon_{||}$ и ϵ_{\perp} - параллельная и

перпендикулярная составляющие диэлектрической проницаемости, соответственно, в данном термодатчике ЖК с положительной диэлектрической анизотропией $\Delta\epsilon > 0$), ее крутизна растет при $T \rightarrow T_{NI}$. С ростом дипольного момента молекулы величина $\Delta\epsilon$ увеличивается и для ряда НЖК может достигать +90.

Необходимо выбирать для емкостных ЖК датчиков температуры НЖК с определенным сочетанием характеристик: высокой крутизной зависимости $\Delta\epsilon(T)$; большим значением $\Delta\epsilon$; широким температурным интервалом мезофазы. Для примера, рассмотрим установку на базе платы аналогового входа-выхода DAC-NI PCI-6281, National Instruments, США. На рис. 1 показана электрическая схема ячейки. Ячейки состоят из двух стеклянных подложек с зазором 20 мкм (рис.2). Недостаток термодатчика – склонность ЖК изменять ориентационное распределение директора при внешних полях (магнитном и электрическом), вибрациях.

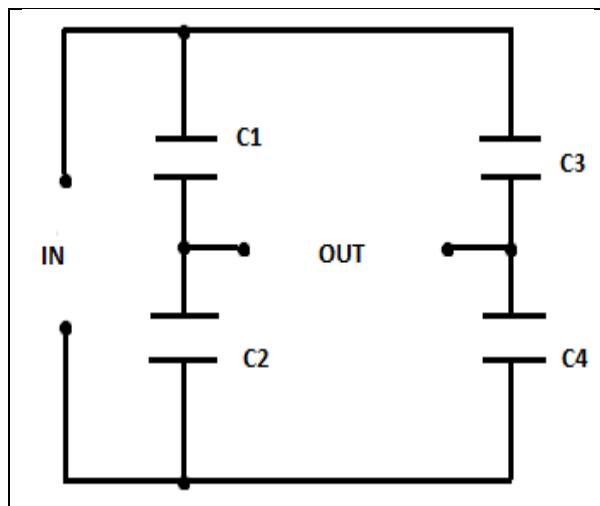


Рис.1. Электрическая схема комбинированной ЖК ячейки.

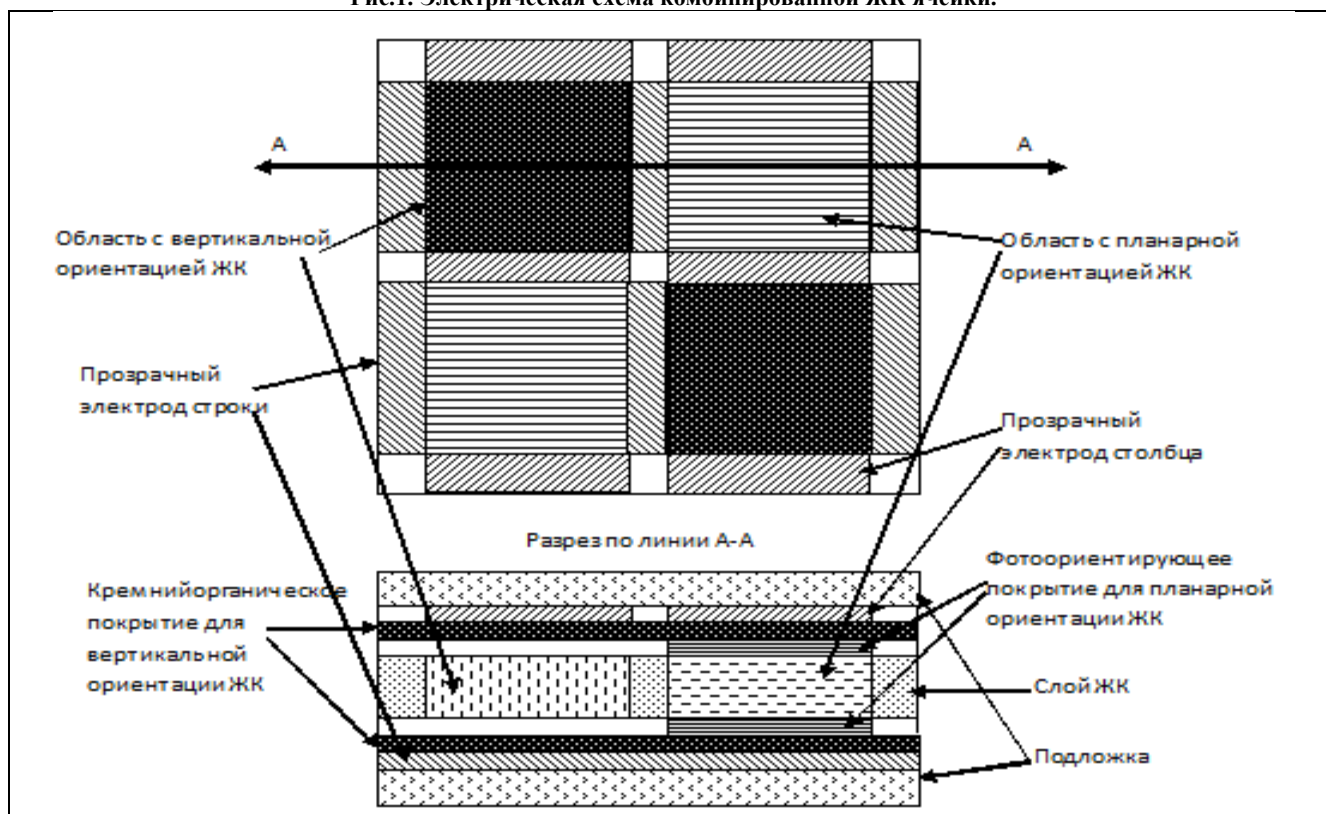


Рис.2. Конструкция комбинированной ЖК ячейки.

Ограничения, накладываемые на эксперимент, обусловлены тем, что ЖК не должен успеть переориентироваться настолько существенным образом, чтобы это повлияло на его диэлектрические свойства. Пороговое напряжение переориентирования $V_{th} = 2\pi(K_{11}/\epsilon_0\Delta\epsilon)^{1/2}$, где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, K_{11} – коэффициент упругости. Средняя величина подаваемого напряжения должна быть меньше порогового. На ячейку подается короткий сигнал с постоянным напряжением (то есть прямоугольной формы). Продолжительность сигнала τ должна быть достаточна для зарядки ЖК ячейки-конденсатора. Однако, во избежание изменения ориентации ЖК, сигнал короче 1 мс. Время заряда ЖК ячейки-конденсатора $t=RC$, где $C=10$ нФ – емкость, $R \leq 1$ кОм – сопротивление электродов. Следовательно, должен подаваться электрически симметричный

прямоугольный сигнал с $\tau = 100$ мкс. Обозначим V_{IN} – амплитуда входного сигнала, V_{OUT} – выходного. Емкости конденсаторов определяются диэлектрическими свойствами ЖК. C_2 и C_3 зависят от $\epsilon_{||}$, C_1 и C_4 зависят от ϵ_{\perp} , зависимость диэлектрических свойств и, соответственно, отклика ЖК ячеек ΔU от температуры представлена в [1, 5, 6].

$$V_{OUT} = \frac{\Delta\epsilon}{\epsilon_{||} + \epsilon_{\perp}} V_{IN} \quad (1)$$

$$C_1 = C_4 = \frac{\epsilon_{\perp} \epsilon_0 S}{d} \quad (2)$$

$$C_2 = C_3 = \frac{\epsilon_{||} \epsilon_0 S}{d} \quad (3)$$

При нагревании ориентированных ЖК-композигов 4-циано-4-октилксицифенил (8ОЦБ)

на основе БС-геля, структуры из ориентированных кристаллитов, выше температуры плавления 8ОЦБ (55°C), переходят в ЖК-фазу, что перспективно для задания диэлектрических свойств ячеек ЖК, корректируя их ориентационное распределение директора ЖК прилагаемым полем [10]. Резкое охлаждение ниже температуры плавления приводит к кристаллизации ЖК и к долговременному фиксированию полученных микроструктур. Для перехода между режимами, необходимо конструктивно предусмотреть возможности нагрева и охлаждения.

Таким образом, появляется возможность не ограничиваться, как показано выше, временем и напряжением импульса менее порога переориентации, что выгодно для использования в ряде систем считывания сигнала с термодатчика, подверженных шумам (наводкам) в протяженных кабелях, проведенных к пространственно распределенным термодатчикам. Также и диэлектрические свойства могут быть оптимизированы к поддиапазону температуры, актуальному в текущий момент, с целью повысить крутизну зависимости возвращаемого датчиком сигнала от температуры, то есть точность измерения. Также следует отметить резкое повышение допустимого уровня внешних полей и вибраций без снижения точности датчика.

Выводы

Разработана основанная на ориентированных ЖК-композитах 4-циано-4-октилосидифенил (8ОЦБ) на основе БС-геля конструкция, позволяющая управлять диэлектрическими свойствами ЖК ячеек, в том числе в составе датчика температуры. Предложенный термодатчик значительно устойчивее к внешним полям, вибрациям, может адаптироваться к заданному поддиапазону температур и измерять в нем с повышенной точностью. Материалы на базе исследованных ЖК-композитов могут быть использованы в измерительной и дисплейной технике и оптоэлектронике.

Список литературы

1. Соломатин А.С. Влияние пространственного ориентационного распределения директора жидкого кристалла на диэлектрические свойства ячейки ЖК / А.С. Соломатин, В.В.Беляев, Д.О.Рыбаков // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2016. - №3. - С.96 - 110. DOI: 10.18384 / 2310-7251-2016-3-96-110.
2. Соломатин А.С. Особенности формирования микроструктуры и оптические свойства жидкокристаллических композитных твист-ячеек / А.С. Соломатин, В.И. Машенко, Ю.О. Шашкова, В.В. Беляев // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - №2. - С.53 - 63. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-2-53-63
3. Машенко В.И. Особенности формирования микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана / В.И. Машенко, Ю.О. Шашкова, А.С. Соломатин, В.В. Беляев // Вестник Московского Государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - №2. - С.34 - 45.
4. Машенко В.И. Микроструктуры жидкокристаллических композитов на основе боросилоксана. Оптические свойства дисперсной жидкокристаллической структуры на их основе / В.И. Машенко, А.С. Соломатин, Ю.О. Шашкова, В.В. Беляев // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Физика-Математика. - 2017. - № 3. - С.97 - 107. DOI: 10.18384/2310-7251-2017-3-97-107
5. Муравский Ан.Ал. Жидкокристаллический емкостной датчик температуры / Ан.Ал. Муравский, Ал.Ан. Муравский, В.В. Беляев, Д.О. Рыбаков, В.Г. Мазаева, А.С. Соломатин, Д.Н. Чаусов, В.М. Шошин, Ю.П. Бобылев // Вестник МГОУ. Серия Физика-Математика. - 2014. - №1. - С.40-47.
6. Belyaev V. Dielectric properties of liquid crystals for display and sensor applications / V. Belyaev, D.Chausov, A.Kurilov, D.Rybakov, A. Solomatin, A. Murauski, A. Murauski, V.Chigrinov // Journal of the Society for Information Display. - 2015. - V.23. - I.9. - P. 403 - 409. DOI: 10.1002 / jsid.352
7. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
8. Maier W., Meier G. Eine einfache Theorie der dielektrischen Eigenschaften homogen orientierter kristallglüssiger Phasen des nematischen Typs / G. Meier, W. Maier // Z. Naturforsch. - 1961. №16a. - P.262.
9. Maier W., Meier G. Hauptdielektrizitätskonstanten der kristallglüssiger Phasen des nematischen Typs / G. Meier, W. Maier // Z. Naturforsch. - 1961. №16a. - P.470.
10. Невская Г.Е. Адаптивные линзы на основе жидких кристаллов. / Г.Е. Невская, М.Г. Томилин // Оптический журнал. - 2008. - Т.75. - №9. - С.35-48.

УДК 006.1

Степанова М.А., Невмятуллина Х.А.

САМООЦЕНКА ПОСТАВЩИКА МЕТОДОМ АНКЕТИРОВАНИЯ

Степанова Мария Андреевна – магистрант 1-го года обучения кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Невмятуллина Хадия Абдрахмановна – кандидат химических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии; nevmkh@mustr.ru;

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

В статье рассмотрен универсальный метод оценки поставщика, который основан на принципе заочного аудита и может быть использован в любой организации. Описаны критерии и рекомендации по составлению анкеты поставщика. Представлено описание процесса применения метода самооценки поставщика в организации.

Ключевые слова: поставщик, методы оценки поставщика, самооценка, анкета, система менеджмента качества.

THE SUPPLIER SELF-ASSESSMENT BY THE QUESTIONNAIRE METHOD

Stepanova M.A, Nevmyatullina Kh.A.

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

The article is concerned with the universal method of supplier evaluation, which is based on the principle of distant audit and can be used in any organization. The criteria and recommendations for creating the supplier questionnaire are described. The process of carrying the self-assessment method in the organization is presented.

Key words: supplier, methods for evaluating the supplier, self-assessment, questionnaire, quality management system.

Главная цель абсолютно каждого предприятия – это производство качественной продукции. И для того чтобы гарантировать качество изготавливаемой продукции, на каждом производстве должна быть в полном объеме разработанная и корректно функционирующая система менеджмента качества. Стандарты ИСО серии 9000 – это совокупность документов, в которых описаны требования к системам менеджмента качества. В данных стандартах также отражены рекомендации по оперативному и успешному созданию и применению СМК. Согласно ГОСТ Р ИСО 9001-2015, применение системы менеджмента качества является стратегическим решением для организации, которое может помочь улучшить результаты ее деятельности и обеспечить прочную основу для инициатив, ориентированных на устойчивое развитие [1]. Такая система позволяет организации повысить уровень своих достижений, увидеть промахи и выявить причины найденных ошибок. Система менеджмента качества оптимизирует и повышает работу на предприятии, способствуя постоянному развитию.

Надлежащее качество должно включаться в любой продукт, начиная с этапа его разработки, то есть с разработки тех компонентов и веществ, из которых состоит готовая продукция. На сегодняшний день одним из важных направлений в производстве является фармацевтическая продукция. Из этого следует, что все лекарственные препараты в обязательном порядке должны отвечать своему назначению, быть безопасными и эффективными. Стоит отметить, что качество и безопасность лекарственного средства зависит не только от наличия в составе действующих активных веществ,

но и от используемых в препарате вспомогательных веществ.

Обеспечение качества фармацевтической продукции — главная задача руководства предприятия, и она требует участия и ответственности персонала различных подразделений предприятия-производителя, а также поставщиков.

Не менее важным фактором в производстве считается выбор поставщика, который готов своевременно и исправно обеспечивать компанию товарами соответствующего качества [2]. Организация сама устанавливает свои конкретные условия выбора поставщиков, учитывая специфику производства и политику деятельности организации в целом. Для фармацевтического производства поставщик вспомогательных веществ, таких как тальк, глицерин, крахмал, желатин, является важным звеном во всей цепи поставок. При перевозке и доставке поставщик должен соблюдать все правила перевозки, поддерживать температурный режим и влажность, с целью сохранения свойств и структуры фармацевтического вещества.

Прежде, чем приступить к выбору поставщика, следует определить тип дальнейших взаимоотношений с ним. Необходимо четко понимать, будет ли это разовая закупка либо долгосрочное сотрудничество (партнерство) [3].

Для того чтобы выбрать подходящего поставщика, у производителя должна быть создана система оценки поставщиков. Благодаря такой системе можно гарантировать, что поставщик обеспечивает постоянные поставки качественной продукции и будет соответствовать всем требованиям.

Существует несколько методов оценки поставщиков. Для выбора конкретного метода нужно владеть информацией, которая есть о поставщике, понимать взаимоотношения между организацией-заказчиком и поставщиком и учитывать риски, связанные с этим поставщиком.

Если у заказчика с поставщиком установились доверительные связи, а их общая цель - это совершенствование качества, то тогда можно применить метод самооценки поставщика.

Данный метод помогает оценить работу поставщика, выявить минусы и плюсы в его деятельности, а также подготовить процедуры по повышению результативности поставок. Можно сказать, что самооценка – это один из этапов совершенствования действий поставщика. Получается, что в таком случае, поставщик сам оценивает свой уровень качества. Кроме того, информация, полученная по результатам самооценки, позволяет оценить риски при работе с конкретным поставщиком. Необходимо также назначить человека, который будет нести ответственность за выполнение самооценки и за сроки ее проведения.

Самооценка является универсальным, всесторонним и регулярным анализом деятельности поставщика и показывает степень его опытности. Она применяется для установления сильных и слабых сторон, как на уровне определенных процессов поставки, так и всей цепи поставок в целом.

Многие руководители воспринимают термин «слабые стороны» как «недостатки в работе» и реагируют на это болезненно. Цель самооценки – не наказание в наличии «слабых сторон», а определение тех механизмов в системе управления качеством, которые не используются организацией или функционируют недостаточно результативно. Определение областей для улучшения деятельности организации в области качества – это поиск

практических рекомендаций, направленных на то, чтобы механизмы управления качеством заработали, а система управления качеством стала более результативной [4].

Анкетирование – основной способ проведения самооценки. Опросники или анкеты разрабатываются в организации, подстраивая под ее требования. Метод анкетирования является одним из наименее ресурсоемких, и при наличии разработанного и проверенного опросника самооценка может быть осуществлена довольно быстро и эффективно [5].

Сама анкета представляет собой таблицу. В такой таблице прописываются вопросы, критерии или утверждения, на которые поставщику необходимо ответить, проставляя напротив вопроса оценку, балл или ответ. Вопросы для анкетирования необходимо создавать для каждого поставщика отдельно, основываясь на предъявляемых к нему требованиях. Отметим, что вопросы бывают закрытыми, где нужно отвечать краткими «да», «нет», а также открытыми. На открытые вопросы поставщик дает ответ в произвольной форме. Также есть еще один тип анкет, где в вопросе представлены несколько ответов, и необходимо выбрать один из этого списка. Вопросы должны быть понятными и отражать суть. Количество вопросов должно быть оптимальным. Для удобства анкета также может быть поделена на разделы с соответствующей тематикой. Например, раздел, отвечающий за наличие действующей системы менеджмента качества или раздел, касающийся ведения документации.

Для того чтобы организовать модель самооценки с помощью вопросника, необходимо соответствующе подготовиться, а именно разработать и подготовить анкеты, оформить и распространить их. Процедура по созданию метода самооценки состоит нескольких этапов (рис.1).

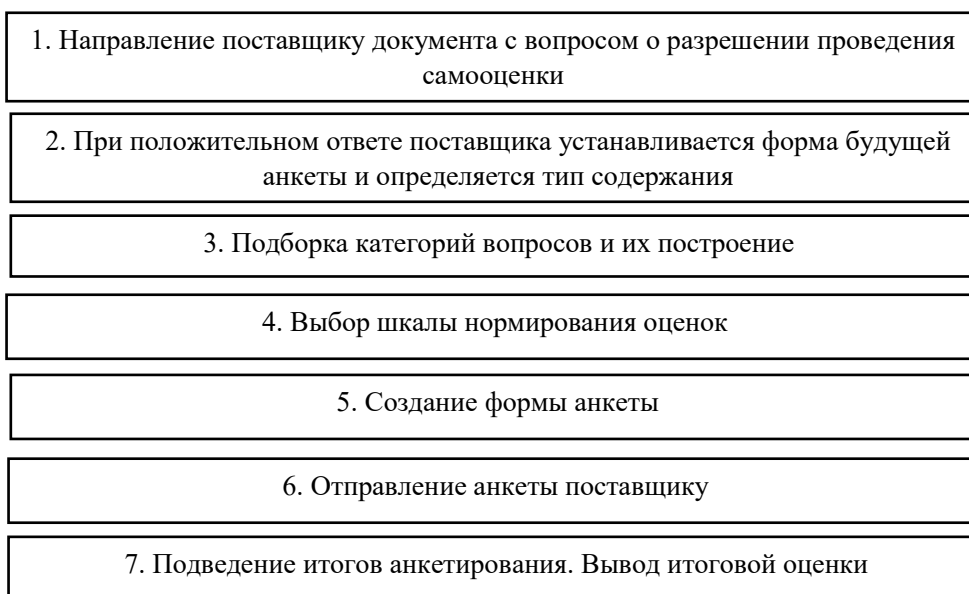


Рис.1 Этапы проведения метода самооценки

Данные по самооценке поставщика – источник важных сведений, который нужно передать для анализа руководству. Кроме того, использование метода самооценки можно рассматривать как способ обучения, таким образом, помогая производителям лекарственных средств основательно подойти к оцениванию поставщиков. К тому же, данный метод не требует огромных финансовых затрат, что является его преимуществом. И, следовательно, практически каждая организация имеет возможность применить данный метод.

Цель самооценки поставщика в первую очередь – выявить компетентных и грамотных поставщиков, с которыми можно заключить договор поставки.

По результатам выполнения самооценки составляется план повышения эффективности деятельности, который в дальнейшем будет использоваться как информация при планировании действий. Сведения, которые получают по результатам самооценки, также применяют для анализа достигнутого прогресса за определенный промежуток времени, побуждения к дальнейшему развитию и выявления областей, которые требуют тщательного наблюдения и контроля.

Процесс самооценки важно систематично повторять и при необходимости вносить правки. С помощью регулярного проведения самооценки можно отследить изменение показателей, проанализировать рост в определенных направлениях и своевременно добавлять исправления.

Частота проведения самооценки поставщика зависит от возможностей организации. Самооценку рекомендуется проводить 1-2 раза в год, либо устраивать такие проверки внепланово, если это необходимо.

Для полного представления о работе поставщика можно пересмотреть результаты самооценки за предыдущие периоды, обратить внимание на указания о возможных проблемных областях, которые были определены в ходе прошлой проверки с целью осуществления соответствующих корректирующих действий.

Рассмотренный в статье метод самооценки поставщика на сегодняшний день является популярным и очень удобным, так как позволяет организациям, которые планируют сотрудничать с определенным поставщиком, оценить уровень его компетентности в короткие сроки, при этом оптимизируя свои финансовые ресурсы.

Список литературы

1. ГОСТ Р ИСО 9001 – 2015 Системы менеджмента качества. Требования. – М: Стандартиформ, 2015. – 23 с.
2. Арбенина Т.И., Пиркина А.С. Управление взаимоотношениями с поставщиками предприятия АО «Евраз НТМК»//Аллея науки. – 2018. – Т. 6, №10 (26).–С.624-628.
3. Гродзенский Я.С. О реализации принципа TQM: взаимовыгодные отношения с поставщиками// Инновационные, информационные и коммуникационные технологии. –2018. – №1. – С.410-413.
4. Цыганков П.И., Немова И.Н. Самооценка организации как метод совершенствования ее деятельности// Сертификация. – 2009. – №1. – 9 с.
5. Петухова Л.В., Горюнова С.М., Тимонина С.В. и др. Самооценка – инструмент совершенствования системы менеджмента организации// Вестник казанского технологического университета. – 2009. – №4. – С. 276-282.

УДК 621.7.029:621.794.62

Щербакова Е.А., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК В РАСТВОРЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ

Щербакова Екатерина Александровна – студентка кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии, ekaterina.scherbakowa@gmail.com

Мазурова Диана Викторовна – кандидат технических наук, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Абрашов Алексей Александрович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Григорян Неля Сетраковна – кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии;

Ваграмян Тигран Ашотович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125047, Москва, Миусская площадь, дом 9.

Изучено влияние ускорителей в фосфатирующем растворе на свойства осаждаемых покрытий на стали. Установлено, что в присутствии ускорителей гидроксилamina и м-НБС процесс фосфатирования можно проводить при комнатной температуре, при этом формируются сплошные мелкокристаллические покрытия с удельной массой от 2,0 до 5,0 г/м² и удовлетворительной защитной способностью.

Ключевые слова: низкотемпературное фосфатирование, конверсионные покрытия, фосфатные покрытия, обработка поверхности, защита от коррозии

THE EFFECT OF LOW-TEMPERATURE PHOSPHATING COMPONENTS ON THE CHARACTERISTICS OF COATINGS

Shcherbakova E.A., Mazurova D.V., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.

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

The effect of various additives in a phosphating solution on the properties of deposited coatings on steel has been studied. It was found that in the presence of accelerators hydroxylamine and m-NBS, the phosphating process can be carried out at room temperature. In this case, continuous fine-crystalline coatings are formed with a specific gravity of 2.0 up to 5.0 g/m² and a satisfactory protective ability.

Keywords: low-temperature phosphating, conversion coatings, phosphate coatings, surface treatment, corrosion protection

Введение

В настоящее время активно ведутся разработки процессов низкотемпературного фосфатирования с целью снижения затрат на потребляемую электроэнергию [1-2]. Анализ научно-технической литературы показал, что для снижения температуры фосфатирующей ванны используется различные методы, однако, снижение температуры раствора фосфатирования приводит к уменьшению толщины и защитной способности слоев, увеличению продолжительности их осаждения. Одним из способов ускорения процесса формирования покрытия и улучшения свойств фосфатных слоев является введение добавок и/или ускорителей в раствор фосфатирования [3-4]. В патентах описываются разнообразные добавки и их смеси, но не приведено достаточной информации о влиянии тех или иных компонентов на характеристики формируемых покрытий [5-6]. В данной работе проведено исследование наиболее перспективных ускорителей для низкотемпературного раствора фосфатирования.

Экспериментальная часть

В качестве прототипа для исследований был выбран раствор на основе концентрата КФ-7 для нанесения кристаллических противокоррозионных фосфатных покрытий под промасливание, содержащий ZnO – 9,94 г/л, H₃PO₄–18,98 г/л, HNO₃ – 7,93 г/л, FeCl₃·6H₂O – 0,28 г/л.

Из литературных источников известно, что использование достаточно экологически безопасного по сравнению с нитритом натрия гидроксилamina сернокислого ускоряет процесс низкотемпературного фосфатирования [7-8]. Гидроксилamin вводился в раствор в количестве 0,2-6,8 г/л, фосфатирование проводилось в течение 10 минут при комнатной температуре (25°C).

Установлено, что в указанном диапазоне концентраций формируются сплошные, равномерные мелкокристаллические слои светло-серого цвета. Вне этого диапазона покрытия не формируются.

Обнаружено, что наибольшая удельная масса фосфатной пленки m_f формируется при концентрации гидроксилamina 1,2 – 2 г/л и составляет около 5 г/м² (рис. 1.). Увеличение концентрации ускорителя в растворе до 4 г/л приводит к некоторому

уменьшению массы покрытия без ухудшения защитной способности, измеренной капельным методом с помощью реактива Акимова (ЗСА) и составляющей 25 с. Дальнейшее увеличение содержания гидроксилamina в растворе приводит к осаждению более тонких слоев с низкими защитными характеристиками. Следует отметить, что увеличенное до 4,0 г/л содержание ускорителя нецелесообразно, так как это завышает стоимость состава без каких-либо преимуществ в характеристиках покрытий.

Одним из критериев эффективности процесса фосфатирования является отношение массы стравившегося металла основы к массе фосфатного слоя, которое для кристаллического фосфатирования должно составлять от 0,4 до 0,6. Этому критерию отвечают слои, сформированные в растворе с концентрацией 2 г/л гидроксилamina. Таким образом, в ходе проведения исследований определена оптимальная концентрация, необходимая для получения качественных фосфатных покрытий.

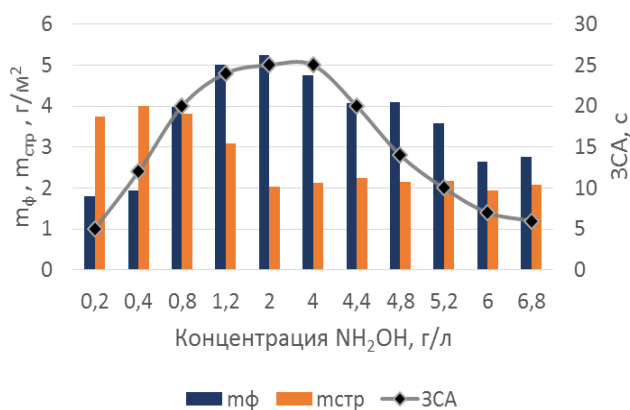


Рис. 1. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации гидроксилamina в растворе фосфатирования

Исследовано влияние еще одного ускорителя процесса фосфатирования м-НБС на характеристики получаемых покрытий. На рисунке 2 представлена зависимость массы фосфатного слоя, массы стравившегося металла и ЗСА от концентрации м-НБС. В присутствии в растворе этой добавки в количестве 0,5-10 г/л при комнатной температуре осаждаются фосфатные слои также светло-серого цвета удельной массой до 2,0 г/м². Как видно из графика, покрытия, сформированные за 10 минут процесса, характеризуются значениями защитной способности порядка 15 - 20 с. Однако, покрытие неравномерное, а значения удельной массы стравившегося металла $m_{\text{стр}}$ превышает значения массы фосфатного покрытия $m_{\text{ф}}$, что может негативно сказаться на эксплуатации ванны фосфатирования в связи с избыточным накоплением шлама в растворе.

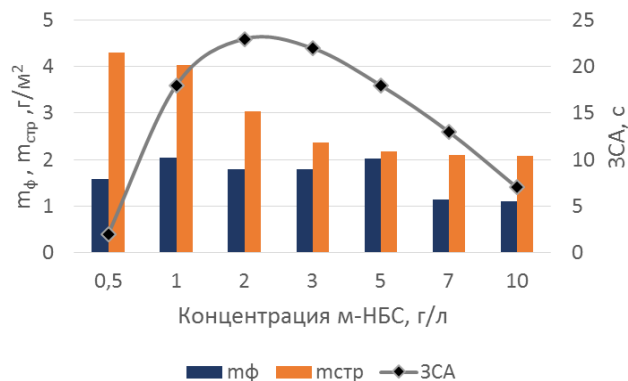


Рис. 2. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации м-НБС в растворе фосфатирования

Основываясь на данных, полученных ранее для растворов аморфного фосфатирования, о благоприятном влиянии сочетания указанных добавок на характеристики покрытий, был проведен ряд экспериментов в широком диапазоне концентраций гидроксилamina – 0-4,0 г/л и м-НБС – 0-10 г/л. Примеры результатов исследований приведены на рисунке 3. Установлено, что в присутствии в растворе двух ускорителей формируются покрытия удельной массой до 3 г/м², при этом возможно сформировать покрытие с защитной способностью до 35 секунд, например, в растворе с концентрацией 1,0 г/л м-НБС и 2 г/л гидроксилamina. Такие покрытия возможно использовать в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, однако, как видно из данного рисунка, масса стравившегося металла превышает массу осаждающегося фосфата, а в некоторых других растворах практически равна массе фосфатного покрытия и, следовательно, не выполняется критерий эффективности процесса. Таким образом, не удастся подобрать оптимальное сочетание ускорителей для низкотемпературного процесса, удовлетворяющего всем требованиям.

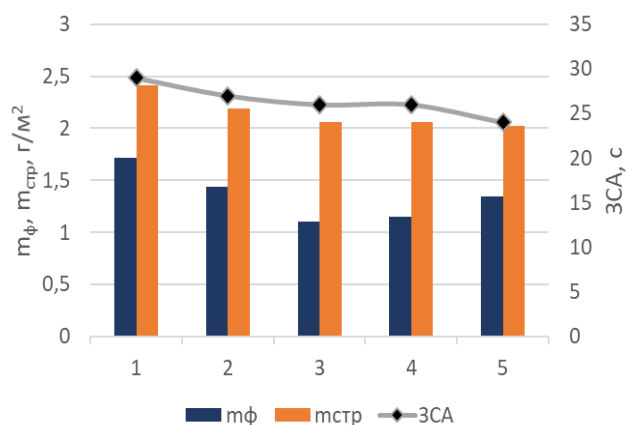


Рис. 3. Зависимость $m_{\text{ф}}$, $m_{\text{стр}}$ и ЗСА от концентрации м-НБС и гидроксилamina в растворе фосфатирования: 1 — 2 г/л м-НБС, 0,2 г/л ГА; 2 — 3 г/л м-НБС, 0,4 г/л ГА; 3 — 5 г/л м-НБС, 0,8 г/л ГА; 4 — 7 г/л м-НБС, 1,2 г/л ГА; 5 — 10 г/л м-НБС, 2,0 г/л ГА

Заключение

Изучено влияние ускорителей м-НБС и гидроксилamina на процесс низкотемпературного фосфатирования низкоуглеродистой стали. Установлено, что в присутствии ускорителей гидроксилamina или м-НБС процесс фосфатирования можно проводить при комнатной температуре. При этом формируются сплошные мелкокристаллические покрытия с удельной массой до 2,0 и 5,0 г/м² соответственно и удовлетворительной защитной способностью. Совместное использование указанных добавок приводит к улучшению защитных характеристик покрытий, однако значительно увеличивает массу стравившегося металла основы и не может рекомендоваться к использованию.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта X-2020-028»

Список литературы

1. Zarras P, Stenger-Smith J D. Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/ Alloys. Intelligent Coatings for Corrosion Control. 2015. P. 59.
2. B. Ramezanzadeh, M. Akbarian, M. Ramezanzadeh, M. Mahdavian, E. Alibakhshi, P. Kardar. Corrosion Protection of Steel with Zinc Phosphate Conversion Coating and Post-Treatment by Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Based Silane Film. Journal of The Electrochemical Society. 2017. Vol. 164. P. 224-230
3. Elshami A A, Bonnet S, Khelidj A, Sail L. Novel anticorrosive zinc phosphate coating for corrosion prevention of reinforced concrete. European Journal of Environmental and Civil Engineering. 2017. Vol. 21(5). P. 572.
4. Juch Kuang. Phosphatization Coating-forming Mechanism Based on Green Phosphating Accelerator Rare Earth Nitrate // Advanced Materials Research. 2014. Vol. 838-841. P. 2806-2810.
5. R.Thomas, M.J. Umapathy. Environment Friendly Nano Silicon Dioxide Accelerated Zinc Phosphate Coating on Mild Steel Using a Series of Surfactants as Additives // Silicon. Vol. 9. 2017. P. 675-688.
6. Khalid Abdalla, Hussain Zuhailawati. Activation of zinc phosphate coating by silver nitrate pretreatment. Surface engineering. 2017. 0267-0844. P. 743-2944.
7. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. Electroplating & Surface Treatment. 2010. Vol. 18. № 3. P. 48-52.
8. Feng Fang, Jing-hua Jiang, Shu-Yong Tan, Aibin Ma, et al. Characteristics of a fast low-temperature zinc phosphating coating accelerated by an ECO-friendly hydroxylamine sulfate // Surface & Coatings Technology. 2010. Vol. 204. P. 2381–2385.

**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 XXXV

№ 8 (243)

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